

SÉRIE A, n° 230
N° D'ORDRE : 254

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

thèse

POUR OBTENIR

LE ~~GRADE~~ DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Chalva R. ZINZADZÉ

Ingénieur Agronome de l'Université de Tiflis
Docteur ès-sciences de l'Université de Breslau
Attaché au Centre National
de Recherches Agronomiques de Versailles

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la Nutrition artificielle des plantes cultivées.
Nouveaux mélanges nutritifs à pH stable.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté. Rôle des permutites et
zéolithes dans la physico-chimie des sols arables.

Soutenues le 3 février 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. CH. MAUGUIN

Examineurs : { M. M. JAVILLIER
M. R. COMBES

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

SÉRIE A, n° 230

N° D'ORDRE : 254

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Chalva R. ZINZADZÉ

Ingénieur Agronome de l'Université de Tiflis
Docteur ès sciences de l'Université de Breslau
Attaché au Centre National
de Recherches Agronomiques de Versailles

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la Nutrition artificielle des plantes cultivées.
Nouveaux mélanges nutritifs à pH stable.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté. Rôle des permutites et
zéolithes dans la physico-chimie des sols arables.

Soutenues le février 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. CH. MAUGUIN

Examineurs : { M. M. JAVILLIER
 M. R. COMBES

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires { H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.
ÉMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieur
N. Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLÉRY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ÉMILE BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
E. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.)
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).



E. PÉCHARD	Chimie (Ens ^t P.C.N.).	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET	Physique.	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et
M. GUICHARD	Chimie minérale.		Physique mathémat.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. DEREIMS	Géologie.	BÉGHIN	Mécan. théor. des fluides.
H. MOUTON	Chimie physique.	FOCH	Mécan. expér. des fluides
L. DUNOYER	Optique appliquée.	PAUTHENIER	Physique (P.C.N.).
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	VILLEY	Mécan. phys. et expér
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	De BROGLIE	Théories physiques.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	LABROUTE	Physique du Globe.
E. DARMOIS	Physique.	FREUNDLER	Chimie (P.C.N.).
G. BRUHAT	Physique.	PRENANT	Zoologie.
F. PICARD	Zoologie (Evol. des êtres organ.).	P. JUBIN	Chimie générale
		CHODOT	Optique appliquée

Secrétaire A. PACAUD

Les recherches exposées dans ce travail

commencé en 1924 à L'UNIVERSITÉ DE TIFLIS (GÉORGIE) dans le laboratoire de Chimie de M. LE PROF. P. G. MELIKICHVILI, *Membre Corr. de l'Académie des Sciences de Russie*, poursuivi successivement dans les laboratoires suivants de chimie agricole :

De 1925 à 1927 à MOSCOU chez M. LE PROF. D. N. PRIANICHNIKOV, *Membre de l'Académie des Sciences de Russie* ; de 1927 à 1929 à BRESLAU chez M. LE PROF. P. EHRENBURG,

Ont pu enfin aboutir grâce aux essais effectués (en 1930 et 1931) à la Station Centrale d'Agronomie et de Biologie des sols de Versailles avec les conseils de M. A. DEMOLON, *Inspecteur Général des Stations Agronomiques et laboratoires*, et M. H. BURGEVIN, *Directeur de cette station*, qui ont bien voulu s'intéresser à notre travail.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude aux maîtres éminents que nous venons de mentionner. Leur aide nous a toujours été très précieuse.

Nous avons aussi à exprimer notre reconnaissance à M. GABRIEL BERTRAND, *Membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie d'Agriculture*, pour la bienveillante sympathie avec laquelle il a examiné notre thèse.

Nous remercions également MM. LES PROFESSEURS C. MAUGUIN, M. JAVILLIER et R. COMBES de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Les recherches exposées dans cette thèse
seront publiées dans les « *Annales Agronomiques. Paris* »,
en 1932.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
HISTORIQUE	7
CHAPITRE I. — TECHNIQUE DES CULTURES. (QUELQUES DÉTAILS DE MÉTHODOLOGIE)	11
A. Mode d'aération des mélanges nutritifs au point de vue fréquence et durée ;	
B. Nature des plantes employées pour les cultures ;	
C. Influence de la lumière sur les essais ;	
D. Modifications apportées à la forme des vases de végéta- tion.	
CHAPITRE II. — ETUDE DE QUELQUES PHOSPHATES PEU SOLUBLES	25
A. Microstructure des phosphates peu solubles (leur exa- men à l'aide de la spectrographie des rayons X) ;	
B. Préparation des phosphates peu solubles ;	
C. Influence de la température et de l'ancienneté sur la microstructure des phosphates peu solubles ;	
D. Relation entre la grosseur des grains, la surface totale et la solubilité des phosphates peu solubles ;	
E. Conclusion.	
CHAPITRE III. — TAMPONS POUR LA STABILISATION DE LA RÉACTION DANS LES MÉLANGES NUTRITIFS	51
A. Premier groupe de tampons (SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et charbon activé) ;	
B. Deuxième groupe de tampons (les phosphates peu so- lubles).	
CHAPITRE IV. — STABILISATION DU pH DANS LES MÉ- LANGES NUTRITIFS (NOUVEAUX MÉLANGES NUTRITIFS).	60
A. Mélange nutritif acide ($\text{pH} = 4,9 - 5,5$) ;	
B. Mélange nutritif peu acide ($\text{pH} = 5,5 - 6,8$) ;	
C. Mélange nutritif neutre ($\text{pH} = 6,9 - 7,3$) ;	
C. Zinzadzé	1

- D. Mélange nutritif alcalin ($\text{pH} = 7,5 - 8,0$) ;
- E. Comparaison de ces mélanges nutritifs pour différentes plantes.

CHAPITRE V. — INFLUENCE DU CHARBON ACTIVÉ SUR LE DÉVELOPPEMENT DES PLANTES DANS LES MÉLANGES NUTRITIFS	94
A. Effet positif du charbon activé sur la récolte ;	
B. Neutralisation des poisons par le charbon activé ;	
C. Influence du charbon activé sur le développement des plantes dans les nouveaux mélanges nutritifs à pH stable	99
CHAPITRE VI. — COMPOSITION, MODE DE PRÉPARATION ET D'EMPLOI DES NOUVEAUX MÉLANGES NUTRITIFS A pH STABLE	101
RÉSUMÉ	109

Recherches sur la Nutrition artificielle des plantes cultivées

NOUVEAUX MÉLANGES NUTRITIFS A pH STABLE

HISTORIQUE

La question de la nutrition artificielle des plantes cultivées a été l'objet de nombreuses recherches (1). Les premiers essais de WOODWARD en 1699 ont montré que les plantes peuvent se développer dans l'eau de rivière et de pluie. En 1750, CH. BONNET a voulu faire pousser les plantes sur de la mousse et sur des éponges humides sans beaucoup de succès.

Mais après que DE SAUSSURE (1799-1804), HUMPHRY

1. Nous ne donnons pas ici l'immense bibliographie sur la nutrition artificielle. Les travaux principaux sont indiqués dans presque tous les traités de physiologie végétale. Nous n'en mentionnerons ici que quelques-uns.

1) GRANDEAU L., Chimie et physiol. appl. à l'agric. et à la sylvic., I, 102-158 (1879). Paris. Exposé presque complet de la bibliographie jusqu'en 1878.

2) MOLLIARD M., Nutrition de la plante. Paris (1927).

3) ANDRÉ G., Encycl. agricole. Chim. végét., Paris, 226 (1924).

4) PFEFFER W., Physiol. végét., I, 411 (1906).

5) LUBIMENKO V., N. Traité de Botan. génér., I, 197. Paris (1927).

6) MAZÉ P., Ann. de l'Inst. Pasteur, XXXIII, 139 (1919).

7) PRIANICHNIKOV, D. N. et ses élèves, Annales de l'Institut du Prof. Prianichnikov (Moscou, en langue russe) de 1904 à nos jours, 15 vol. ; Landw. Versuchst., CV, 267 (1927), etc.

DAWY (1814) et LIEBIG (1840) eurent établi la théorie de l'alimentation minérale des plantes, la question de la nutrition artificielle a été envisagée.

Après leurs célèbres expériences dans un « sol » formé de fils de platine, WIEGMANN et POLSTORFF furent les premiers à conclure que la matière minérale est indispensable au développement des végétaux.

Les recherches de SALM-HORSTMAR, BOUSSINGAULT, HELLRIEGEL, etc., ont montré l'importance de cette question en physiologie végétale.

Le sol a une composition trop complexe pour qu'on puisse l'utiliser directement pour étudier le rôle des différents éléments nutritifs.

Après les nombreuses recherches de HELLRIEGEL, DUHAMEL, HASSENFRANTZ, TH. DE SAUSSURE, HUMPHRY DAVY, KNOP, SACHS, CRONE, PRIANICHNIKOV, MAZÉ et beaucoup d'autres, on a constaté que la terre pourrait être remplacée par l'eau distillée et le sable. Mais pour que les plantes se développent normalement dans ces milieux, il faut leur ajouter un mélange (1) de sels nutritifs.

Les éléments nécessaires sont : N, P, K, S, Ca,

1. On emploie deux termes pour désigner les milieux artificiels :

- a) Solutions nutritives normales ;
- b) Mélanges nutritifs normaux.

On sait que les plantes peuvent absorber les sels dissous. Mais d'autre part, nous verrons dans ce travail que les sels non dissous (le dépôt) sont aussi indispensables pour le développement des plantes en milieu artificiel. C'est pourquoi le terme MÉLANGE définit le mieux ce milieu nutritif.

Mg et Fe. Les nombreuses recherches de GABRIEL BERTRAND (1), M. JAVILLIER (2) et leurs élèves ont démontré que les quantités de Mn, Zn, Co, Ni, Al, Na, etc..., qu'ils ont trouvées dans les végétaux ne sont pas négligeables et peuvent jouer un rôle très important sur leur développement.

D'après Mazé (3) il est utile d'avoir aussi dans les mélanges nutritifs : Cl, Si, Mn, Zn, Al, F, I, et Bo.

Après ces études classiques rappelées brièvement, les recherches sur la nutrition artificielle et sur les mélanges nutritifs ont été une des questions essentielles en physiologie végétale.

Les premiers essais avec des mélanges nutritifs ont montré l'importance de la réaction du milieu.

Assez souvent, les plantes se développent très bien au début, mais quelque temps après, le mélange devient « alcalin » (4) et les plantes commencent à souffrir.

Aussi était-il naturel que divers auteurs aient

1. BERTRAND Gabriel, etc..., *Compte rend. Acad. des Sciences*, 187, 1098 (1928) ; 186, 200 (1928) ; 185, 321 (1927) ; 184, 1616 (1927).

2. JAVILLIER, Thèse Fac. Sc. Paris, 1908 ; *Compt. rend. Acad. Agric.*, 12, 1926, 727 ; Notice sur les titres et travaux scientifiques. Paris, 1929.

3. MAZÉ P., *Ann. de l'Inst. Pasteur*, XXXIII, 139 (1919).

4. Quoiqu'on n'ait pas mis en évidence la vraie cause de ce phénomène, on l'a appelé alcalinité, en supposant une augmentation de carbonate et de bicarbonate dans le milieu.

Nos expériences ont montré au contraire qu'un mélange alcalin est aussi favorable qu'un mélange acide.

Le dépérissement des plantes est probablement dû à l'absence d'ion ferrique dans la solution qui se précipite dans l'intervalle $\text{pH} = 6,6 - 6,9$.

essayé d'obtenir des mélanges nutritifs conservant leur réaction initiale pendant toute la végétation. Mais les travaux sur ce sujet n'ont pas donné les résultats voulus, car on n'avait pas de méthode précise pour déterminer la réaction d'un mélange nutritif. Mais depuis qu'on sait mesurer le pH (c'est à dire la concentration d'une solution en ions H^+) il est facile d'examiner cette question plus à fond. *Pendant les sept dernières années, nous avons effectué de nombreux essais qui nous ont permis de trouver 4 nouveaux mélanges à pH stable pendant toute la végétation.* Mais avant de réaliser ces nouveaux mélanges nous avons été obligé d'étudier au préalable :

- 1° Quelques détails de méthodologie ;
- 2° Les propriétés des phosphates peu solubles et
- 3° les propriétés de différents tampons.

Dans ce travail nous décrirons d'abord nos expériences sur ces trois questions, puis nous aborderons l'étude proprement dite des nouveaux mélanges nutritifs.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE DES CULTURES (QUELQUES DÉTAILS DE MÉTHODOLOGIE)

La culture des plantes sur mélanges nutritifs exige des conditions bien définies et semblables dans toutes les expériences et comme l'on obtient souvent des résultats contradictoires, il fallait étudier quelles sont les conditions optima pour le développement des plantes.

A. — Mode d'aération des mélanges nutritifs au point de vue fréquence et durée.

On sait que l'oxygène fait partie des substances nutritives indispensables aux plantes et que pour donner aux racines l'oxygène nécessaire, il faut insuffler de l'air dans les mélanges. Or, bien qu'il soit nécessaire d'appliquer cette méthode, je n'ai pu trouver dans la bibliographie aucun essai indiquant combien de fois et pendant combien de temps on doit insuffler cet air. C'est pourquoi j'ai dû effectuer des essais pour trouver l'optimum d'aération qui satisfait les besoins en oxygène des racines.

Déjà en 1860, au début de l'emploi des cultures dans l'eau, SACHS (1), avait remarqué que très souvent dans ces cultures, au milieu de la période de végétation, il se formait du sulfure de fer et de l'hydrogène sulfuré, le mélange commençait à sentir mauvais et les racines devenaient noires. D'après SACHS, ce phénomène avait lieu chaque fois que le système racinaire occupait entièrement le vase, ce qui déterminait un manque d'oxygène. (Afin d'éviter ce phénomène il aéraït les mélanges nutritifs 1-2 fois par jour). KNOP (2) a fait la même observation : « Ce phénomène n'apparaît que lorsque les nitrates ont disparu dans le liquide, l'action réductrice des racines s'exerce alors sur les sulfates qui se trouvent dans la solution ; il se forme de l'hydrogène sulfuré et celui-ci donne du sulfure de fer » (3).

Les essais de KUDRIAWZEVA (4) ont montré qu'une des causes d'apparition des nitrites est bien le manque d'oxygène. Dans les milieux stérilisés, sans plantes, KUDRIAWZEVA n'a jamais remarqué la formation de nitrites. Dans les mêmes solutions avec des plantes, mais sans aération, il s'en formait de grandes quantités, tandis que dans les essais avec

1. SACHS J., Landw. Versuchst., 2, 246, 266 (1860) ; Vorlesung. über Pflanzenphysiol., 268 (1887).

2. KNOP W., Annal. Chimie u. Pharm., 129, 320 (1864).

3. Nous avons également constaté que l'odeur d'acide sulfhydrique et le noircissement des racines apparaissent lorsque les plantes sont déjà très développées et quand l'aération est insuffisante.

4. KUDRIAWZEVA A., Journ. de science agron. (Moscou), 1, 48 (1924).

aération, on n'en trouve que des traces. J'ai remarqué la même chose à propos de H^2S .

Les plantes ne peuvent pas satisfaire leurs besoins en oxygène exclusivement par les phénomènes de réduction.

De plus, les produits de réduction, même à de très faibles concentrations sont nuisibles. C'est pourquoi nous allons examiner leur rôle. La question de l'utilisation par les plantes des nitrites comme aliment a été l'objet de toute une série de travaux dont nous n'indiquerons que la bibliographie (1).

Nous avons examiné si les quantités de nitrite qui se formaient dans les mélanges ne pouvaient pas entraver le développement du maïs. Et nous avons trouvé qu'en effet, il suffit de 3 mgr. de nitrite de sodium par litre du mélange nutritif pour arrêter complètement le développement des jeunes plantules de maïs (pour un $pH = 5$) ;

Afin d'éviter ces réductions, causes de l'apparition des nitrites, il faut donner au mélange assez d'oxygène. Pour cela 2 procédés ont été, jusqu'à présent proposés :

1° Faire des essais dans de grands vases (2) ;

2° Insuffler de l'air dans les solutions (3).

1. KUDRIAVZEVA A., l. c. ; Birner et Lucanns. Landw. Vers., 8, 153 (1866) ; SIGMUND W., idem, 27, 14 (1896) ; KELLNER O., idem, 72, 311 (1910) ; DICUSSAR, I., Journ. des Scien. agron. (Moscou), 2, 457 (1925).

2. WORTMANN, Bot. Ztg., 643 (1892).

3. SACHS, l. c.

En 1892, WORTMANN proposa de faire des essais dans des vases de 25 l. et plus, pour ne pas avoir besoin d'insuffler de l'air. Mais WORTMANN n'apporte pas de preuve expérimentale. Il ressort, d'autre part, des essais faits par KUDRIAVZEVA qu'une grande partie de l'oxygène qui se trouve dans le mélange (lorsque celui-ci est complètement saturé d'O) est utilisée par les racines quelques heures après ; et la diffusion de l'oxygène de l'air dans le mélange est si lente qu'au point de vue pratique elle peut être considérée comme sans valeur. Le manque d'oxygène doit donc se faire sentir aussi dans les grands vases, quoiqu'un peu plus tard.

Le seul moyen qui reste pour approvisionner les racines en oxygène est donc d'insuffler de l'air.

Nous avons employé dans ce but une installation permettant l'aération automatique de plusieurs vases en même temps. Comme le montrent les fig. 1 et 2, sur le bord de la table où se trouvent les vases pour les expériences nous avons établi une canalisation à plusieurs robinets.

L'extrémité de la canalisation est reliée à une pompe à air (moteur électrique) pour insuffler l'air ; l'autre extrémité est soudée ; chaque robinet intermédiaire est relié à 8 vases à essais. Quand le moteur est en marche, on peut régler la force d'aération à l'aide du robinet.

Cette installation est très pratique et permet d'insuffler l'air automatiquement à la vitesse voulue.

Je n'ai trouvé dans la bibliographie aucune indi-

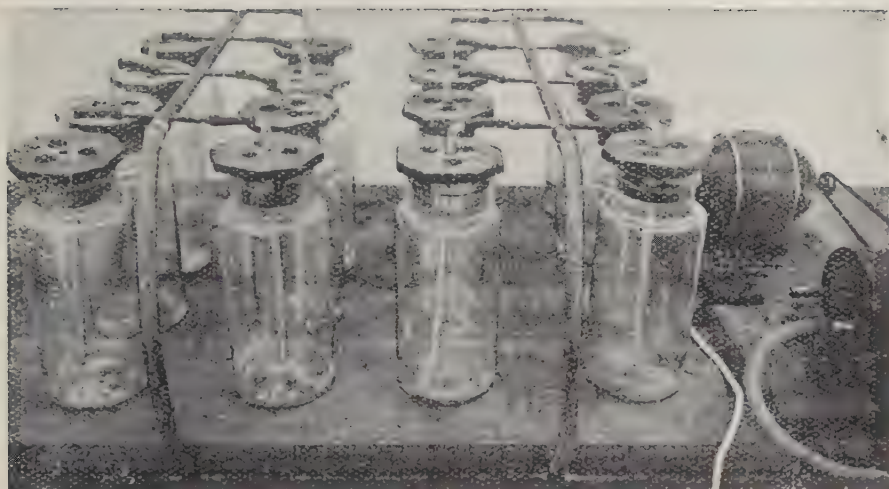


FIG. 1. -- Installation pour l'aération des vases (sans plantes).



FIG. 2. -- Installation de la fig. 1 avec différentes plantes.

cation précise au sujet de la quantité d'air qu'il faut insuffler pour assurer l'oxygène nécessaire aux racines. SACHS aère ses milieux une ou deux fois par jour. Mais comme nous l'avons constaté ce n'est pas toujours suffisant.

Du point de vue théorique, le mieux est probablement d'avoir la solution continuellement saturée d'oxygène et il faudrait insuffler d'une façon continue. Mais une telle aération est coûteuse. Nous avons donc cherché à déterminer la durée d'aération strictement nécessaire pour saturer la solution en oxygène. Pour cela il fallait évaluer combien d'oxygène les plantes absorbaient en moyenne, dans un temps déterminé. Il va de soi que pour des plantes différentes, à des périodes différentes de développement, l'intensité d'absorption n'est pas la même. Il fallait donc trouver l'optimum correspondant à la plus forte intensité d'absorption d'oxygène. Cette quantité sera suffisante pour tous les cas.

Il existe quelques données sur l'intensité d'absorption d'oxygène par les plantes. Les travaux déjà mentionnés de A. KUDRIAVZEVA mettent en évidence que c'est pendant la floraison que l'absorption journalière d'oxygène par le pois et le maïs est maximum.

Pour déterminer combien de fois par jour on doit répéter l'aération, il faut savoir avec quelle vitesse les racines absorbent l'oxygène. Les données fournies par KUDRIAVZEVA sont ici également intéressantes pour nous. Elle décrit l'essai suivant : Après

avoir saturé d'oxygène le mélange nutritif, elle détermine toutes les 3 heures la quantité d'oxygène absorbée et constate que :

1° La plus grande partie de l'oxygène est absorbée 6 heures après que le mélange a été saturé ;

2° La quantité d'oxygène absorbé dépend de sa concentration dans le mélange. D'après ces données il est nécessaire de répéter l'aération toutes les 6-8 heures au moins, pour pouvoir maintenir la concentration de la solution en oxygène au degré voulu. A titre de vérification nous avons effectué les essais suivants : Dans le mélange nutritif acide (v. tab. 25) on a insufflé de l'air pendant 10 minutes environ (tab. 1) toutes les 5, 10, 15 et 24 heures.

Voici les résultats : Dans le vase n° 5 on constate déjà au bout de 2 semaines, une diminution de croissance du maïs. Le troisième mois, on perçoit déjà dans les vases 3, 4, 5, l'odeur de H^2S . Dans les autres on n'observe rien de semblable. Les rendements furent les suivants ;

TABLEAU 1.

N°	Aération toutes les	Récolte	
		en gr.	Indices des comparaisons
1.	5 heures	38,1	100
2.	10 —	35,9	94,2
3.	15 —	28,2	74,0
4.	24 —	27,4	71,9
5.	Sans aération	10,9	28,6
6.	Aération continue	39,4	103,4

Il ressort de ce tableau que le rendement du

mais dépend du nombre d'aérations; le *maximum de rendement ne peut être obtenu que par un approvisionnement suffisant des racines en oxygène.*

L'approvisionnement en oxygène peut être assuré soit par une aération continue, soit par une aération répétée toutes les 6-8 heures. Car au bout de 10-15 minutes, la solution se sature d'oxygène et si l'on prolonge l'insufflation, celle ci n'a plus d'effet. Il vaut donc mieux insuffler de l'air d'une façon continue pendant quelques minutes et renouveler de temps en temps la réserve en oxygène.

Il faut veiller à ce que tous les vases d'une série soient aérés de la même façon. Il peut en effet arriver, que dans certains d'entre eux, le tube d'aération soit bouché ou que pour toute autre raison, l'air ne passe pas, l'aération est alors irrégulière. Pour avoir une insufflation régulière il faut tous les jours examiner soigneusement les appareils. La négligence de cette précaution est, à notre avis, la cause essentielle du manque de concordance qu'on constate souvent, entre 2 essais parallèles.

Nous concluons que, pour les plantes déjà développées (c'est-à-dire après 3-4 semaines) il est nécessaire d'insuffler l'air pendant 10 à 15 minutes au moins 3 fois (1) par jour : 1^o à 6-7 heures, 2^o à 12-13 heures et 3^o à 20-21 heures (2). Les 2^e et 3^e se-

1. Il est évident qu'on ne peut pas remplacer 3 insufflations de 10 minutes par une seule de 30 minutes.

2. Il n'est pas nécessaire d'insuffler très fort. Il suffit de régler le débit de façon que le dépôt qui est au fond du vase soit en suspension pendant tout le temps de l'aération.

maines quand les plantes sont encore jeunes, on n'a pas besoin d'aérer si souvent ; il suffit de le faire une fois chaque matin.

B. — Quelles plantes convient-il d'employer pour les cultures dans l'eau afin d'avoir une bonne concordance entre des essais parallèles.

Les expérimentateurs qui ont fait des cultures dans l'eau savent combien sont fréquentes les différences entre des essais parallèles. Pour avoir des résultats concordants, il faut choisir des lignées pures, des variétés se développant rapidement et donnant une récolte suffisante.

C. — Influence de la lumière sur les essais.

Nos essais ont été faits dans les vases en verre (1) La lumière et la chaleur provoquent un développement d'algues et l'échauffement du milieu. Pour éviter ces inconvénients on peut employer trois dispositifs différents : 1^o envelopper les vases d'un sac double : blanc à l'extérieur (contre la chaleur), noir à l'intérieur (contre la lumière).

2^o Ou entourer les vases d'un papier présentant un côté noir et un côté blanc ;

3^o Ou on peint les vases en noir jusqu'à ce qu'il

1. Dans leur travail paru il y a quelques semaines NIKLAS et SCHROPP (Fortschr. d. Landw., VI, 396) (1931) préconisent l'emploi de vases métalliques.

n'y ait plus aucune transparence. Une fois la couleur noire bien sèche on couvre celle-ci avec une laque blanche.

Sur les autres conditions à remplir pour les cultures dans l'eau voir les indications données par DETMER (1), PFEIFFER, HILTNER, etc.

D. — Forme et grandeur des vases de végétation pour les cultures dans l'eau.

La grandeur des vases dépend évidemment du but de l'essai, mais je n'ai pu trouver aucune indication sur ce sujet. C'est pourquoi nous allons étudier cette question.

Pour les nouveaux mélanges nutritifs que nous décrivons plus loin, la grandeur du vase est importante à considérer, car, le pouvoir tampon des phosphates dépend du rapport entre le nombre de plantes et la quantité de ces phosphates dans un certain volume. Pour obtenir la stabilité du pH, il faut que ce rapport soit limité. En général il est préférable d'avoir de grands vases, car avec la croissance des plantes la concentration de la solution diminue d'autant plus vite que les vases sont plus petits.

Pour avoir un exemple, nous avons mesuré la pression osmotique au commencement et à la fin

1. DETMER W., Das kleine Pflanzenphysiol. Praktikum. Iena (1912), p. 12; PFEIFFER, Th., Der Vegetationsversuch. Berlin. (1918); HILTNER E., Handb. der Pflanzenernährung und Düngerlehre. Berlin, I, 623 (1931).

des essais ; les résultats sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2.

Pression osmotique (en atmosphères) au commencement et à la fin des essais dans des vases de grandeurs différentes (Maïs).

Au commencement	Pression osmotique A la fin dans les vases de contenance		
	5 litres	3 litres	1 litre
— 0,962	— 0,662	— 0,360	— 0,305

Dans les petits vases la concentration diminue plus rapidement que dans les grands. Et une forte diminution de la concentration des éléments nutritifs est nuisible pour les raisons suivantes :

1° Sur des solutions trop diluées les plantes ne se développent pas normalement ;

2° Si pendant la végétation la concentration de la solution nutritive diminue beaucoup, l'équilibre entre les composants du mélange pourrait se rompre, car les plantes absorbent les éléments nutritifs dans des proportions différentes.

Pour éviter cette rupture d'équilibre, il faut donc avoir un certain rapport entre le nombre de plantes cultivées dans un vase et la contenance de ce dernier.

Après de nombreuses expériences, nous avons calculé approximativement que par 5 gr. de récolte prévue, il faut compter 1 litre des nouveaux mélanges nutritifs décrits dans ce travail. D'autre part, les vases de 2 à 5 litres, sont les plus pratiques.

L'agitation du dépôt qui importe pour l'emploi des nouveaux mélanges nutritifs est aussi une question à examiner. Il faut agiter souvent, car sans agitation, l'équilibre complet ne peut s'établir entre la solution et le dépôt, ce qui peut conduire à des résultats inexacts.

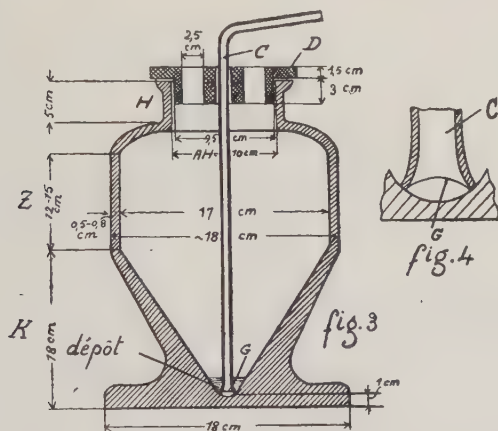
Les vases à fond plat ne permettant pas une agitation convenable du dépôt, je les ai remplacés par des vases à fond conique (fig. 3). Les bulles d'air, qui, pendant l'insufflation, passent à travers le dépôt, mettent celui-ci en suspension. L'insufflation terminée, le dépôt est à nouveau rassemblé à la partie inférieure du cône, puis est mis en suspension par l'insufflation suivante, etc... Avec ces vases, on a, à chaque insufflation, une agitation nouvelle. Si, de plus, on prend en considération la condition formulée précédemment, que pour approvisionner normalement les racines en oxygène, il faudrait faire passer de l'air (pendant 10 à 15 minutes) 3 fois par jour, on obtient ainsi, automatiquement, une triple agitation du dépôt dans la solution, ce qui peut être considéré comme suffisant.

Aussi les vases coniques sont-ils très pratiques et, de plus, ne coûtent pas plus chers que les ballons ordinaires. La figure 3 représente les vases coniques de végétation pour les cultures dans l'eau (1) (contenance : 5 l. ; les dimensions sont indiquées sur la fig. 3).

1. La forme du vase (fig. 3) s'obtient facilement et comme je l'ai déjà fait remarquer ne coûte pas plus cher que les vases cylin-

Le bouchon D a 4 trous (3 ont un diamètre de 2,5 à 3 cm. le quatrième au milieu 1,5 cm. laisse passer le tuyau d'insufflation C.). Le bouchon en bois est le moins cher.

Il faut choisir du bois qui ne se gonfle pas et qui ne donne pas à la solution de produits étrangers.



Nouveau vase conique pour les expériences avec mélanges nutritifs à pH stable.

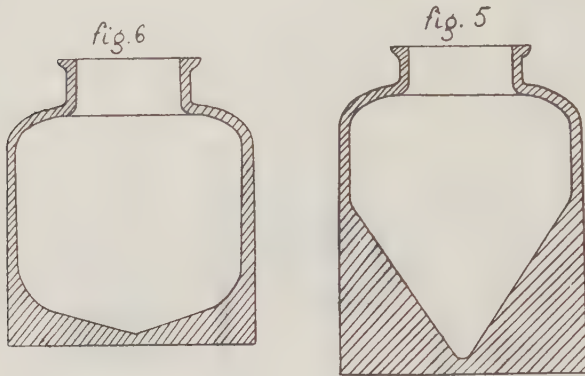
Nous avons employé le bois de pin. Avant chaque essai, on trempe les bouchons dans de la paraffine chauffée qui imbibe le bois. Il doit en rester une couche très fine sur le bouchon.

Comme le montrent les figures 3 et 4, le tube d'insufflation C est un peu élargi en forme d'entonnoir et incurvé pour qu'il ne se bouche pas ou

driques de même grandeur. La forme représentée par la fig. 5 où les parois doivent être en verre, n'est pas réalisable.

L'exécution de la forme donnée sur la fig. 6 est possible mais coûteuse. Pour cette raison, les vases coniques (fig. 3) sont les plus pratiques.

n'adhère pas trop au fond. Le diamètre intérieur de ce tube est de 2-3 mm. Ce tube peut être fait en



verre, mais le mieux est le celluloïd qui ne se casse pas.

Le tube C passe par le trou du milieu du bouchon et peut s'y mouvoir librement de façon que sa partie inférieure repose toujours sur le fond du vase (fig. 4).

CHAPITRE II

ÉTUDE DE QUELQUES PHOSPHATES PEU SOLUBLES

Comme on le verra dans les chapitres suivants les phosphates peu solubles jouent un rôle essentiel dans les nouveaux mélanges nutritifs. C'est pourquoi nous les étudierons au point de vue de leur solubilité (dans ce chapitre) et de leur pouvoir tampon (dans le chapitre suivant).

La solubilité des phosphates tribasiques (de Ca, Fe, Al et autres) a été l'objet d'un grand nombre de travaux (1). Mais, il reste néanmoins toute une série de faits qui n'ont pas encore été expliqués et des constatations parfois contradictoires. Ainsi par exemple, la solubilité du phosphate tricalcique oscille, d'après les différents auteurs, entre 5 et 100 mgr. de P_2O_5 par litre. On sait par ailleurs que :

1. MUNTZ, Les engrais ; JOLY et SOREL, C. R., 118, 738 ; RINDELL, A. Diss. Helsingfors (1899) ; SACKUR, Abbegs Handbuch der anorg. Chemie, II, 2, 145 (1905) ; CAMERON F. K. et SEIDEL A. L., Chem. Central., 528-529 (1906) ; BASSET H., Zeitsch. f. anorg. Chemie, 53, 34 (1907) ; 49, I (1908) ; UNGERER A., Zeits. f. Pflanz. ern. Düng. Bod. A. VII, 327 (1926) ; A. IX, 323 (1927) ; A. XII, 379 ; DOMONTOVITCH M. K., Les travaux de l'Inst. des engrais à Moscou, 12, 141 (1924) ; DOMONTOVITCH M. K. et SARUBINA O. W., Les travaux de l'Inst. de prof. D. N. Prïanichnikov à Moscou, XIII, 115 (1928) ; WRANGELL V., M. Landw. Jahr., LXII, 627 (1926) ; CAMERON et HURST, Journal Americ. Chem. Soc., 26, 885 (1904), etc...

1^o La solubilité des phosphates tribasiques n'est pas constante, mais varie avec le rapport entre le solvant (eau) et le phosphate;

2^o La solubilité dépend de l'ancienneté des préparations ; les phosphates fraîchement préparés sont les plus solubles et les plus assimilables par les plantes.

3^o La solubilité dépend aussi de la température : les phosphates préalablement chauffés ou portés au rouge sont beaucoup moins solubles que ceux qui n'ont pas été traités, etc.

Tous ces phénomènes ont été constatés plusieurs fois par divers auteurs, qui ont donné différentes explications sans avoir pu les vérifier expérimentalement.

Il nous a semblé que les nouvelles méthodes de chimie-physique pourraient aider dans ce cas, et notamment qu'on pourrait élucider ces phénomènes par l'étude de la structure des phosphates et des propriétés physiques qui sont en relation avec cette structure (telles que la surface totale ou la grosseur des grains, etc.).

A. — Microstructure des phosphates peu solubles.

Leur examen à l'aide de la spectrographie des rayons X.

L'importante question de savoir si les phosphates tribasiques ont une structure cristalline ou amorphe, n'a pas été, jusqu'à présent, examinée.

Nous avons utilisé pour cette étude la spectrographie par rayons X (1). Les rayons X monochromatiques donnent des interférences lors de leur passage dans les cristaux.

Avec les corps amorphes, on n'obtient aucune ligne d'interférence. La présence ou l'absence des lignes d'interférence sur les plaques photographiques nous montre donc si la substance est cristalline ou amorphe ; et de la largeur des lignes d'interférence, on peut déduire la grosseur moyenne des particules cristallines.

Les nombreux travaux de ces dernières années ont montré que l'obtention d'un cristal, c'est-à-dire le passage des molécules d'une substance de l'état désordonné à l'état cristallin, demande un certain temps. Ce passage ne se produit pas partout avec une grande vitesse. On a constaté, par exemple, que la même substance qui, à l'état frais était amorphe, devient cristalline au bout d'un certain temps.

Dans son ouvrage sur les précipités amorphes et les sels cristallins, HABER a étudié en détail les phénomènes qui se produisent au moment de la cristallisation, en utilisant la spectrographie par les rayons X. D'après HABER, ces phénomènes dépen-

1. Ceux que la question pourrait intéresser trouveront les renseignements nécessaires dans le livre « I. I. TRILLAT, Les applications des rayons X, Paris, 1930 » et dans d'autres : ZSIGMONDY, Traité de chimie colloïdale, Paris, 1926 ; FREUNDLICH, Kappillar-chemie, 543, (1923) ; BOHM B., Kolloid Zeitsch., 42, 276 ; FREUNDLICH, Bericht. Deuts. Chem. Gesellsch., 61, 2219 (1928) ; EWALD P. P., Kristalle und Röntgenstrahlen (1923).

dent de la vitesse avec laquelle les molécules se groupent, entrent en contact (vitesse d'agrégation) et de la vitesse avec laquelle elles s'ordonnent (vitesse de rangement). Deux cas sont à considérer, suivant que la vitesse d'agrégation (V. A.) est plus forte que la vitesse de rangement (V. R.) :

$$V. A. > V. R.$$

et suivant que la vitesse d'agrégation est égale à la vitesse de rangement :

$$V. A. = V. R.$$

Avec les grandes vitesses d'agrégation et de rangement, il se produit en premier lieu des particules amorphes qui cristallisent peu à peu. Si V. R. est suffisamment grande, on ne peut pas observer cet état. C'est pourquoi, d'après HABER, les précipités se formant rapidement sont, en général, amorphes. Au contraire, les précipités obtenus lentement sont cristallins.

Pour déterminer le rapport entre la vitesse d'agrégation et la vitesse de rangement dans les phosphates tribasiques, j'ai essayé de les préparer en très peu de temps et d'en faire aussitôt les photographies de rayons X. De cette façon, j'ai pu voir si le phosphate fraîchement précipité était amorphe ou cristallin. Pour l'obtention de ces photographies, il faut que les phosphates soient absolument purs, car la moindre impureté peut fausser les résultats. Le danger est particulièrement grand lorsque la

substance de nature amorphe contient des impuretés cristallines. En partant de ces considérations j'ai essayé de préparer des phosphates très purs et le plus rapidement possible.

Il faut remarquer que la préparation des phosphates peu solubles purs, est difficile. Les produits du commerce ne correspondent jamais à la constitution voulue. Aussi avons-nous vérifié les modes de préparation actuellement pratiqués, et retenu ceux qui nous ont paru bons.

Les résultats exposés ci-après (sur la structure des phosphates étudiés) ne peuvent pas être considérés comme généraux. HABER a indiqué, dans le travail mentionné, que les précipités se formant rapidement sont amorphes (précipité de $\text{Al}(\text{OH})^3$ et $\text{Fe}(\text{OH})^3$ obtenus à partir de sels ammoniacaux). Au contraire, les précipités de ces mêmes sels obtenus lentement (par exemple par hydrolyse des sels d' Al^2O^3 et de Fe^2O^3) sont cristallins. Il est peut-être possible que pour ces phosphates on puisse aussi trouver les formes cristallines et amorphes suivant les modes de préparation.

Des travaux dans ce sens sont commencés et seront publiés s'ils donnent des résultats intéressants.

Dans le présent travail nous ne donnons que les essais sur les relations entre solubilité et surface totale des phosphates (préparés d'après les méthodes courantes décrites ci-après) dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

B. — Préparation des phosphates peu solubles (1).

Les phosphates suivants ont été préparés :

1^o $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$; 2^o $(\text{PO}_4)^2\text{Fe}^3$; 3^o PO_4Fe ; 4^o PO_4Al .

Les phosphates fraîchement préparés peuvent adsorber les autres produits de réaction, aussi je suis parti du phosphate d'ammonium et non du phosphate de Na ou K, car l'ammoniaque adsorbé se volatilise à haute température.

I. — $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$.

Le phosphate tricalcique se prépare d'après VANINO (2) de la façon suivante : On dissout une molécule de $\text{PO}_4\text{HCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans HCl faiblement en excès, on lui ajoute une solution de CaCl_2 (une molécule) et de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On agite bien et on complète à 20 litres avec de l'eau distillée. L'ammoniaque et l'eau ont été au préalable débarrassés de CO_2 , en traitant par un lait de chaux et en filtrant. Au bout de 12 heures, on décante le liquide, on complète de nouveau à 20 litres, on agite fortement, on laisse reposer 12 heures et on décante à nouveau. La décantation est répétée jusqu'à disparition complète des ions Cl. On dépose le précipité sur un filtre en membrane et on lave avec 5 litres d'eau. Ni le filtrat ni le précipité ne donnent la réaction du Cl.

Après avoir séché le phosphate à l'air (3), on le pulvé-

1. La préparation des phosphates peu solubles et une partie des observations décrites ci-dessus ont été faites à l'Institut de chimie agricole de l'Université de Breslau (Directeur Prof. P. EHRENBERG).

2. VANINO I., Handbuch der preparat. Chemie (1925), p. 459.

3. Les méthodes d'analyse des phosphates que nous avons employées sont décrites dans : SUCHIER, A. Die Analysenmethoden der Düngemittel. Berlin, 1934.

rise, on le tamise sur un tamis à scories de déphosphoration et on analyse. Sa composition est la suivante :

		Rap port $\frac{P^2O^5}{CaO}$	
		observée	calculée
P ² O ⁵	40,3 %	} $\frac{P^2O^5}{CaO} = 0,86$	} = 0,85
CaO	46,9 %		
H ² O	13,1 %		
Total.....	100,3 %		

II. — (PO⁴)²Fe³.

Ce sel a été préparé d'après D. A. B. V. comme le décrit WRANGELL (1) mais au lieu de sels de sodium, on a employé des sels d'ammonium.

Dans une solution étendue contenant 20 parties de PO⁴(NH⁴)³ et 3 parties de NH⁴OH qui, neutralisée par l'acide acétique faiblement en excès, montrait une réaction légèrement acide, on a versé, en agitant constamment, 13 parties d'une solution de FeCl³. La réaction de la liqueur surnageante était acide au papier de lackmoide. Le mélange est fortement étendu et lavé par des décantations répétées comme dans le cas de (PO⁴)²Ca³ jusqu'à disparition complète des ions Cl.

Analyse :

		Rapport $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3}$	
		observée	calculée
P ² O ⁵	28,0 %	} $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} = 0,58$	} = 0,57
Fe ² O ³	48,1 %		
H ² O	28,3 %		
Total	104,4 %		

1. WRANGELL, Landw. Jahrb., LXII, 627 (1926).

III. — PO^4Fe .

Ce sel a été préparé d'après VANINO (*l. c.*, p. 643). 100 parties de FeCl^3 (poids spéc. 1. 23) sont étendues avec 400 parties d'eau ; cette solution est versée (en agitant constamment) dans une solution contenant 80 parties de phosphate d'ammonium dans 400 d'eau. Comme dans les cas précédents, on lave par des décantations successives jusqu'à disparition complète des ions Cl .

Analyse :

		Rapport $\frac{\text{P}^2\text{O}_3}{\text{Fe}^2\text{O}_3}$	
		observée	calculée
P^2O^5	37,8 %	$\left\{ \frac{\text{P}^2\text{O}^5}{\text{Fe}^2\text{O}^3} = 0,89 \right.$	$= 0,88$
Fe^2O^3	42,1		
H^2O	20,4		
Total	100,3		

IV. — PO^4Al .

Ce sel a été préparé d'après D. A. B. V. et comme l'indique WRANGELL (*l. c.*). Ici, on s'est servi également de sels d'ammonium au lieu de ceux de sodium. On dissout 15 parties de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2.18\text{H}^2\text{O}$ dans un excès d'eau ; on y verse (en agitant constamment) une solution étendue contenant 17 parties de phosphate d'ammonium et 2 parties d'ammoniaque qui a été rendue faiblement acide par un petit excès d'acide acétique. Comme dans le cas de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$, on lave par des décantations jusqu'à disparition complète des ions SO^4 .

Analyse :

		Rapport $\frac{P_2O_5}{Al_2O_3}$	
		observée	calculée
P_2O_5	38,1 %	$\left\{ \frac{P_2O_5}{Al_2O_3} = 1,38 \quad \cdot \quad = 1,39 \right.$	—
Al_2O_3	27,5		—
H_2O	34,2		—
Total	100,8		

La préparation de ces produits a donc duré 24 heures à partir du moment où les réactifs furent mélangés. Par l'analyse, on a constaté l'absence de toute impureté. Tous les produits encore humides ont été soumis immédiatement au traitement par les rayons X pour en tirer des photographies (1).

TABLEAU 3.

Résultats des photographies (par rayons X) pour les phosphates fraîchement préparés.

$(PO_4)^2Ca^3$	Fig. 7	cristallin.
$(PO_4)^2Fe^3$	comme fig. 10 .	amorphe.
PO_4Fe	comme fig. 10 .	amorphe.
PO_4Al	Fig. 10	amorphe.

Il en résulte que les phosphates de calcium fraîchement préparés sont cristallins, tandis que ceux de Fe et d'Al sont amorphes.

Je reviendrai plus loin sur la signification de ce tableau.

1. Les tirages ont été faits à l'Institut de Chimie inorganique de l'Ecole Supérieure technique de Breslau chez M. Prof. RUFF par M. Dr. F. EBERT en 1928.

Données pour les diagrammes de Rayons X : rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,540$ A. Un filtre de Ni a été employé). Diamètre de la chambre $r = 28,6$ mm. Tension 30 à 35 KV, intensité du courant 20 à 25 MA., temps de pose 1 heure.

**C.—Influence de la température et de l'ancienneté
sur la microstructure des phosphates
peu solubles.**

I. — *Dimensions des particules des phosphates:* A l'aide des photographies par les rayons X on peut déterminer la grandeur moyenne des particules au cas où la substance est cristalline. D'autre part, nous savons que la cristallisation des différentes substances ne s'effectue pas de la même façon ; certaines d'entre elles cristallisent immédiatement, d'autres prennent lentement l'état cristallin. Le fait que les phosphates de Fe et d'Al fraîchement précipités sont amorphes ne permet donc pas encore de tirer des conclusions générales, car il serait possible que chez eux le phénomène de cristallisation s'effectue très lentement. Il fallait donc poursuivre les études dans ce sens. D'autre part, j'ai voulu examiner les différentes solubilités des produits chauffés à des températures élevées croissantes. Pour cela, j'ai examiné les mêmes produits dans les conditions suivantes :

- 1^o Fraîchement précipités ;
- 2^o Datant d'environ 6 mois ;
- 3^o Datant d'environ 1 an ;
- 4^o Chauffés à 100° pendant 5 heures.
- 5^o Chauffés à 200° —
- 6^o Chauffés à 350° —
- 7^o Chauffés à 700° —

Comme on le voit, les phosphates ont été chauffés à des températures croissantes et il était intéressant de faire des photographies par les rayons X de tous ces échantillons ; ne disposant pas des moyens nécessaires, j'ai dû y renoncer. Pour me rendre compte de l'influence de la température, j'ai examiné les échantillons suivants : *a*) phosphate fraîchement précipité et *b*) phosphate chauffé à 350° ou 700°, *c*) dans certains cas aussi celui de 6 mois ; par ce procédé, nous espérons obtenir des données sur l'état des phosphates dans les conditions extrêmes, c'est-à-dire constater la différence entre le produit fraîchement précipité et celui qui a été le plus chauffé.

Avant d'entrer dans le détail de ces résultats, je voudrais rappeler quelques notions brèves. On sait que les particules possèdent une certaine tension superficielle, c'est-à-dire une tendance à diminuer leur surface. Autrement dit, l'énergie superficielle tend à diminuer la surface totale par la croissance des particules. Les particules tendent donc à se grouper en agrégats plus grands.

L'augmentation de la température peut, d'une part, favoriser la cristallisation des précipités amorphes (si la substance est apte à cristalliser) d'autre part, elle favorise le groupement des petits cristaux en agrégats plus grands (1).

Le tableau 4 et les figures 7 à 12 indiquent les

1. TRILLAT, l. c., p. 128 ; TAMMAN, Kristallisation und Schmelzen ; Leipzig (1903) ; Aggregatzustände, Leipzig (1922).

résultats des Roentgenogrammes justifiant ce phénomène pour les phosphates étudiés.

TABLEAU 4.

Grosueur des grains de divers phosphates calculés à partir des spectrogrammes par rayons X.

Phosphates	Cristallin ou amorphe		
	Fraîchement précipités	Datant de 6 mois	Chauffé au rouge 700°
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$	cristallin	cristallin	cristallin
$(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$	amorphe	(2)	amorphe
PO^4Fe	amorphe	(2)	amorphe
PO^4Al	amorphe	faible ind. d'interfer.	cristallin

Phosphates	Grosueur (1) des grains en cm.		
	Fraîchement précipités	Datant de 6 mois	Chauffé
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$	infér. à 10^{-6}	10^{-6} à 10^{-5}	supér. à 10^{-5}
$(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$	— (2)	(2)	(2)
PO^4Fe	— (2)	(2)	(2)
PO^4Al	amorphe	10^{-7} à 10^{-6}	10^{-4} à 10^{-5}

Les fig. 7, 8 et 9 montrent les spectrogrammes de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$. *Lorsqu'on chauffe on voit que la grosueur des grains augmente avec la température.* Ainsi $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ fraîchement précipité a des grains de grosueur moyenne supérieurs à 10^{-6} cm. La grosueur des grains des produits datant de 6 mois est de 10^{-5} cm. tandis que la grosueur des grains des produits chauffés dépasse 10^{-5} cm.

Il en résulte que, lorsque la température s'élève, les particules de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ tendent à s'agrandir.

1. Dans tout ce qui va suivre il s'agit de la grosueur moyenne des grains.
2. Non photographié.

SPECTROGRAMME PAR RAYONS X DE $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$.

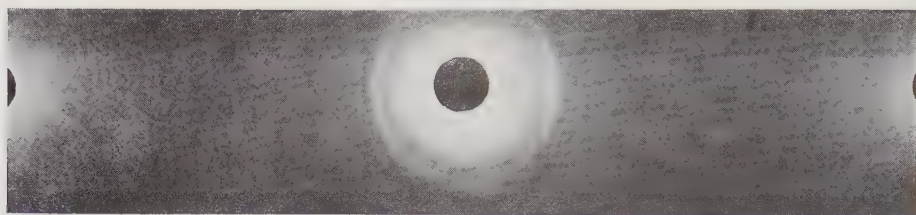


FIG. 7.

$(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$. *Fraîchement précipité. Grosseur des grains inférieure à 10^{-6} cm.*

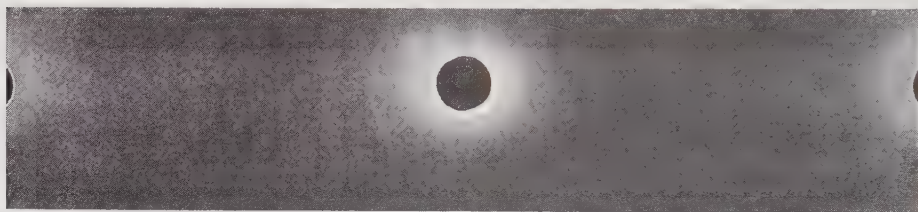


FIG. 8.

$(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$. *Datant d'environ de 6 mois. Grosseur des grains 10^{-5} à 10^{-6} cm.*

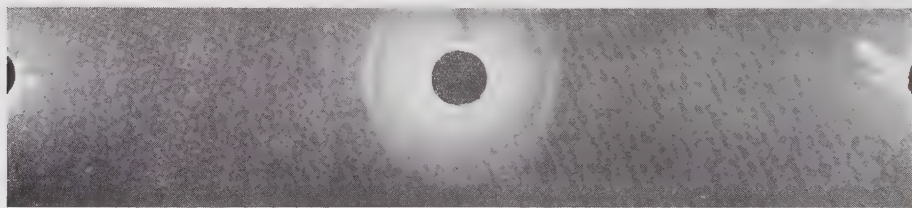


FIG. 9.

$(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$. *Chauffée à 700° . Par le chauffage les grains sont devenus encore plus grands. La grosseur des grains est supérieure à 10^{-5} cm.*

SPECTROGRAMMÈS PAR RAYONS X DE PO^4Al .

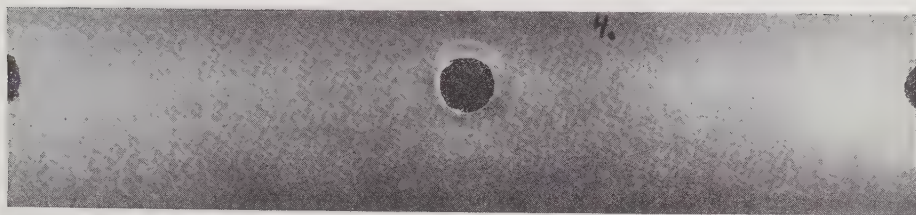


FIG. 10.

PO^4Al . *Fraîchement précipité. Amorphe (1).*

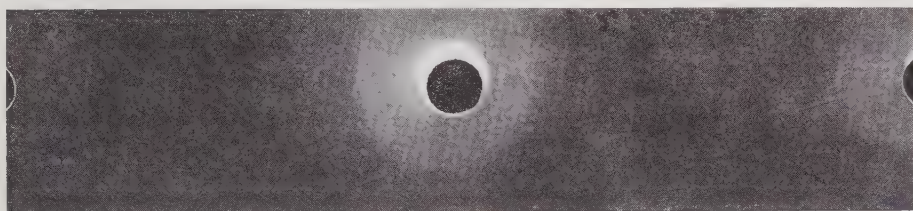


FIG. 11.

PO^4Al . *Dotant d'environ 6 mois. La grosseur des grains est comprise entre 10^{-7} à 10^{-6} cm.*

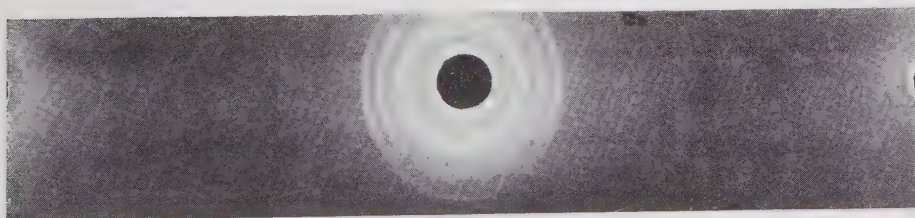


FIG. 12.

PO^4Al . *Chauffé à 350° . La grosseur des grains est de 10^{-5} à 10^{-4} cm.*

1. Les préparations de $(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$ comme celles de PO^4Fe (nous avons étudié les spectrogrammes des préparations fraîchement précipitées et chauffées ensuite à 350°) sont également amorphes.

$(PO^4)^2Fe^3$ et PO^4Fe sont absolument amorphes. PO^4Al (tableau 4 et figures 10, 11 et 12). Le précipité frais est amorphe, celui de 6 mois montre des commencements d'interférence ; la grandeur des grains peut au maximum atteindre 10^{-6} . Par contre, après chauffage (5 heures à 350°), le sel est devenu nettement cristallin et les particules ont atteint 10^{-5} à 10^{-4} .

La première conclusion à tirer des données précédentes est que $(PO^4)^2Ca^3$ est, dès le début, cristallin, tandis que PO^4Al est d'abord amorphe et ce n'est qu'au bout de 6 mois qu'on constate une cristallisation.

Les phosphates de Fe sont en général amorphes. Les phosphates cristallins de Ca et Al montrent en outre un grossissement des particules.

Mais la question de savoir si le même phénomène a lieu avec les phosphates amorphes de Fe ne peut pas être résolue à l'aide des spectrogrammes par rayons X. J'ai donc employé ici le procédé suivant : On sait que plus une substance est finement pulvérisée, plus sa surface totale est grande. Si on pouvait mesurer la surface totale des phosphates fraîchement précipités et celle des phosphates chauffés au rouge, on pourrait déduire si, en chauffant, la grosseur des particules a augmenté. C'est pourquoi j'ai employé le procédé de MITCHERLICH modifié par H. KURON (1) de la détermination de la surface totale.

1. KURON H., Zeitschr. f. Pflanzenern. Düng. und Bodenk., A. XVIII, 179 (1930).

Mais, il faut souligner que les nombres obtenus par cette méthode empirique n'ont que des valeurs comparatives. Car la méthode a été destinée et appliquée aux argiles et aux terres, il se peut que ces phénomènes pour les phosphates insolubles (qui n'ont pas encore été examinés de près) ne soient pas les mêmes que pour les argiles et les terres.

Les résultats de ces déterminations se trouvent sur le tableau 5 et les graph. 1, 2, 3, et 4. Comme on voit lorsqu'on chauffe les phosphates, la surface totale des particules diminue beaucoup et devient après chauffage presque nulle. Il faut attribuer cette diminution de surface totale au phénomène d'agglomération des petites particules en plus grandes ; la teneur en eau qui décroît constamment à mesure que la température augmente le confirme également (v. tableau 6).

Il est malheureusement impossible d'évaluer la grosseur des particules à partir de la surface totale.

Des essais précédents, on peut tirer les conclusions suivantes :

Avec le temps et à haute température, les particules les plus fines s'agglomèrent en plus grosses, ce qui fait que la surface totale des phosphates diminue. Il résulte des données fournies par les rayons X que les phosphates cristallisés de Ca et d'Al possèdent des grains de même grosseur que celle qui caractérise les colloïdes. On sait d'ailleurs que les phosphates tribasiques fraîchement précipités et d'aspect gélatineux, peuvent être considérés

TABLEAU 5.

Variations de la surface totale de 1 gr. de phosphate dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

Phosphates	Fraichement précipités		Datant d'environ 6 mois		Datant d'environ 1 année		Chauffés pendant 5 heures aux températures de							
	Surface totale de 1 gr. en mètres carrés m ²	Indices (1) de comp. raisons	Surface totale de 1 gr. en m	Indices de comparaisons	Surface totale de 1 gr. en m ²	Indices de comparaisons	100°		200°		350°		700°	
							Surface totale de 1 gr. en m ²	Indices de comparaison	Surface totale de 1 gr. en m ²	Indices de comparaisons	Surface totale de 1 gr. en m ²	Indices de comparaisons	Surface totale de 1 gr. en m ²	Indices de comparaisons
I : (PO ⁴) ² Ca ³	16,97	100	44,22	83,7	42,0	70,7	7,35	43,3	5,54	32,4	5,18	30,5	0,71	4,1
II : (PO ⁴) ² Fe ³	38,01	100	35,25	92,7	30,02	78,9	7,45	19,6	0,74	1,9	0,56	1,4	0	0
III : PO ⁴ Fe	57,0	100	52,5	92,1	47,5	83,3	15,87	27,8	6,15	10,7	4,21	7,4	0,39	0,7
IV : PO ⁴ Al	68,3	100	61,5	90,0	56,1	82,1	30,15	44,1	22,03	32,2	0,84	1,2	0,31	0,45

1. La surface totale d'une préparation séchée à l'air est considérée comme égale à 100.

TABLEAU 6.
Variation de la quantité d'eau (1) des phosphates dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

Phosphates	Fraîchement précipités		Datant d'environ 6 mois		Datant d'environ 1 année		Chauffés pendant 5 heures aux températures de					
							100°		200°		350°	
	H ² O		H ² O		H ² O		H ² O		H ² O		H ² O	
	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate	en gr. dans 100 gr.	Indices de phosphate
I : (PO ⁴) ₂ Ca ³ ...	43,1	100	44,3	86,2	8,9	67,9	3,4	25,9	1,0	9,1	0	0
II : (PO ⁴) ₂ Fe ³ ...	28,7	100	25,9	90,2	23,5	81,9	17,6	60,2	1,7	5,9	0	0
III : PO ⁴ Fe.....	20,4	100	18,8	92,1	17,1	83,8	15,0	73,5	9,3	45,5	0	0
IV : PO ⁴ Al	34,2	100	27,3	80,0	24,5	71,6	17,2	50,3	14,3	44,9	0	0

1. L'eau a été dosée par calcination jusqu'à poids constant.

TABLEAU 7.

Variation de la solubilité des phosphates (1) dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

Chauffés pendant 5 heures aux températures de														
Phosphates	Fraichement précipité:	Datant d'environ 6 mois		Datant d'environ 1 année		100°		200°		350°		700°		
		P ² O ⁵		P ² O ⁵		P ² O ⁵		P ² O ⁵		P ² O ⁵		P ² O ⁵		
		Indices de comparaisons		Indices de comparaisons		Indices de comparaisons		Indices de comparaisons		Indices de comparaisons		Indices de comparaisons		
		mgr. par litre		mgr. par litre		mgr. par litre		mgr. par litre		mgr. par litre		mgr. par litre		
I :														
(PO ⁴) ² Ca ³	40,5	100 (2)	36,4	89,4	33,4	81,7	32,9	84,2	30,5	75,3	28,5	70,3	6,4	15,0
II :														
(PO ⁴) ² Fe ³	8,3	100	5,4	65,0	4,2	50,6	2,9	34,9	1,7	20,4	0,9	10,8	0,6	7,2
III :														
PO ⁴ Fe.....	55,4	100	38,9	70,2	32,1	57,9	25,6	46,2	19,6	35,3	15,6	28,4	12,5	22,5
IV :														
PO ⁴ Al.....	142,8	100	131,4	94,8	120,9	84,6	89,2	62,4	39,6	27,7	22,2	15,5	7,9	5,5

1. P₂O₅ a été dosé après ultrafiltration, par notre méthode colorimétrique, *Annales Agron.*, Paris, n° 3, p. 324 (1931); *Compt. rend. de l'Assoc. Intern., du Sol. Vol/Bd. VI*, n° 3, p. 95 (1931). Agitations de 12 jours. Température d'environ 25°; 1 gr. de phosphate dans 200 cc. d'eau distillée. (L'eau distillée contient un peu de CO₂.)

2. La solubilité d'un phosphate fraîchement préparé est égale à 100.

comme des substances colloïdales. On pourrait alors comparer les constatations ci-dessus avec le vieillissement des colloïdes (1).

Par vieillissement, la surface totale des particules d'un gel diminue. Schématiquement, on peut se l'imaginer ainsi : avec le temps, le gel perd de l'eau et par suite, les particules se rapprochent les unes des autres. La force d'attraction des particules les unes vers les autres augmente, ce qui amène une augmentation de leur grosseur. Pour avoir des points de comparaison j'ai déterminé la quantité d'eau dans les phosphates chauffés à des températures différentes. Les résultats sont indiqués dans le tableau 6. Comme il fallait s'y attendre, la teneur en eau diminue à mesure que la température s'élève, et, à partir de 200° les produits sont exempts d'eau. L'influence de la température est analogue ici à celle du temps, car, ce qui, à la température ordinaire se fait très lentement, est accéléré à température plus élevée. On démontre par là que les phosphates vieillissent avec le temps (c'est-à-dire qu'il y a augmentation de la grosseur des particules).

1. BAMMELEN, Die Absorption. Dresden (1910) ; BACHMANN W., Zeitschr. f. anorg. Chem., 100, 76 ; ZSIGMONDY, Traité de chimie colloïdale, Paris, 1926.

D. — Relations entre la grosseur des grains, la surface totale et la solubilité des phosphates tribasiques.

On sait que la solubilité (1) d'une substance est en rapport avec la grosseur des grains.

W. OSWALD et F. HABER ont traité ce phénomène du point de vue mathématique en partant du deuxième théorème de la thermodynamique. Les formules qu'ils en ont déduites montrent que, pour les substances peu solubles, il existe des différences de solubilités très marquées lorsque la grosseur des particules n'atteint pas 10^{-4} cc..

Si la grosseur des particules d'une substance diminue, la solubilité de cette substance augmente.

Un phénomène semblable a déjà été remarqué depuis longtemps dans l'agriculture, à propos de l'emploi des phosphates naturels. Du grand nombre de travaux consacrés à cette question, je ne citerai qu'un seul exemple. D. PRIANICHNIKOV, dans son livre *Etude des Engrais*, page 215, écrit :

« Lorsqu'on examine des phosphorites, il faut prendre aussi en considération leur degré de finesse. MUNTZ (*Les Engrais*) pulvérise des phosphorites des Ardennes et classe la poudre, à l'aide de tamis appropriés, d'après les différentes gros-

1. OSTWALD, Zeitschr. f. Physik. Chem., 34, 495 (1900); HULLET, idem, 37, 385 (1901); COHEN, 34, 69 (1900); MARK, idem, 18, 159 (1895); HABER, Ber. Deutsch. Chem. Gesselsch., 55, 1717 (1922); FREUNDEICH H., Kapillarchemie, I, 220 (1931).

seurs de leurs granules. Il examine ensuite la solubilité de chaque échantillon dans l'eau (chargée de CO^2) et trouve :

Grosueur des granules (en mm.).....	3	2	1 infér. à	1
Solubilité de P^2O^5 (en mgr./litre).....	4	11	48	81

« Avec le citrate d'ammonium, comme solvant, on a également constaté un accroissement de solubilité correspondant à une diminution de grosueur des granules. On remarque le même phénomène lorsqu'on essaie des phosphorites sur le champ ou sur la végétation. Dans un essai avec une phosphorite peu soluble sur un sol acide, on a obtenu les résultats suivants :

Grosueur des granules	0,5 - 1 mm.	Récolte	27
—	0,25 - 0,5	—	39
—	0,1 - 0,24	—	51

« La récolte est d'autant plus grande que la phosphorite est plus finement broyée ». De là s'explique aussi la tendance d'augmenter le degré d'action des phosphates par un broyage dans le moulin à colloïdes (1).

Mais, dans ces exemples, l'augmentation de la solubilité n'est pas due à la diminution de la grosueur des particules, mais au fait que, par une pulvérisation, la partie des phosphates riche en acide phosphorique est libérée. C'est là-dessus d'ailleurs que sont basés quelques procédés d'obtention des produits plus riches en acide phosphorique en par-

1. PLANSON, Chemiker Ztg., 565 (1920).

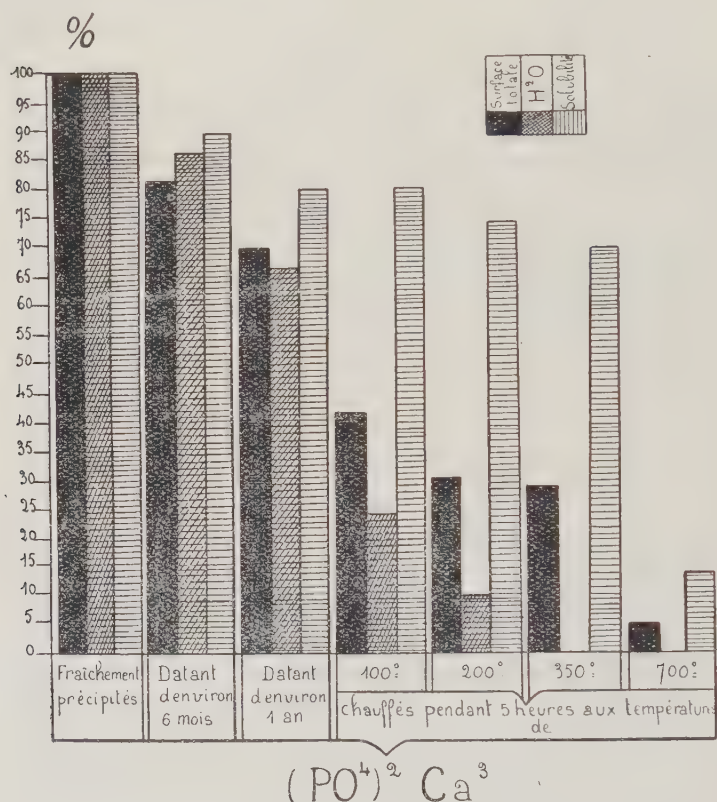
tant des phosphates de faible teneur. Toute une série de faits le confirment également : notamment, les travaux des dernières années ont montré que ce n'est pas avec toutes les phosphorites qu'on observe une augmentation de solubilité à mesure que la finesse de monture est plus grande. On peut aussi expliquer ces faits par les travaux déjà mentionnés de W. OSTWALD, et F. HABER, d'après lesquels ce n'est qu'avec les substances peu solubles dont la grosseur de particules n'atteint pas 10^{-4} cc, qu'on constate des différences mesurables de solubilité. Or, les particules dans les essais de MUNTZ ont des valeurs beaucoup plus grandes.

D'autre part, on sait depuis longtemps (sans en connaître les causes) que des phosphates chauffés sont moins solubles et moins assimilables par les plantes que les phosphates fraîchement précipités. Mais d'après les spectrogrammes de rayon X, d'après la détermination des surfaces, nous pouvons conclure que le chauffage détermine un grossissement des particules. Il nous sera facile, maintenant, d'expliquer les différences de solubilité qu'on observe suivant que les phosphates sont fraîchement précipités, anciens ou chauffés. Il faut s'attendre à une diminution de la solubilité pour une augmentation de la grosseur des particules. Dans cet esprit, j'ai déterminé la solubilité dans l'eau des produits que j'avais employés dans les expériences précédentes.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 7.

Pour pouvoir comparer entre eux tous les résultats

précédents nous donnons ici les graphiques 1, 2, 3, et 4 qui résument les relations existant entre la surface totale, la quantité d'eau et la solubilité des

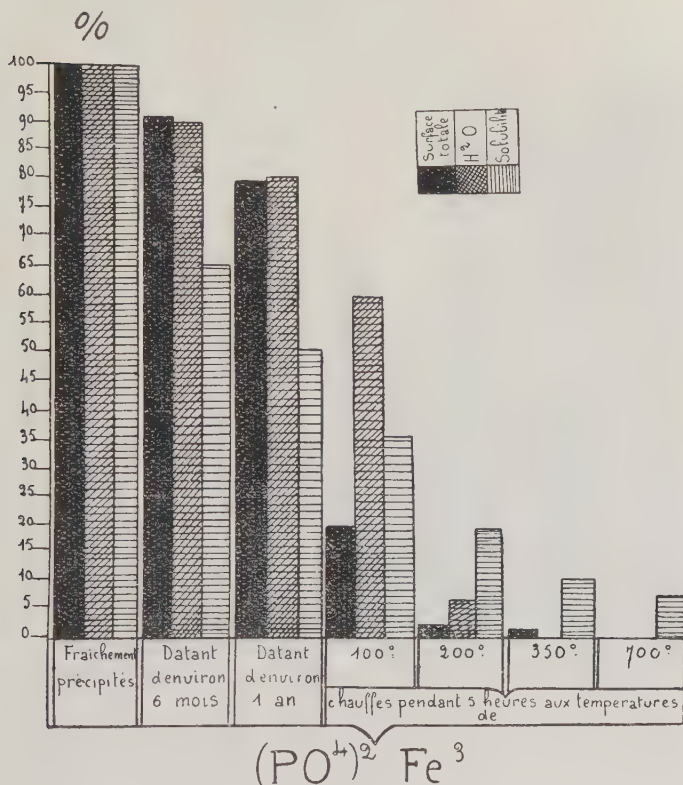


GRAPHIQUE I (Voir tableaux 5, 6 et 7). Variations de la surface totale, de la quantité d'eau et de la solubilité de (PO⁴)²Ca³ dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

phosphates étudiés. Comme on le voit et comme il a été mentionné plusieurs fois les variations sont du même ordre.

Voici encore une explication de ces phénomènes :

On sait qu'à la forme stable d'une combinaison chimique correspond la plus faible solubilité (1).

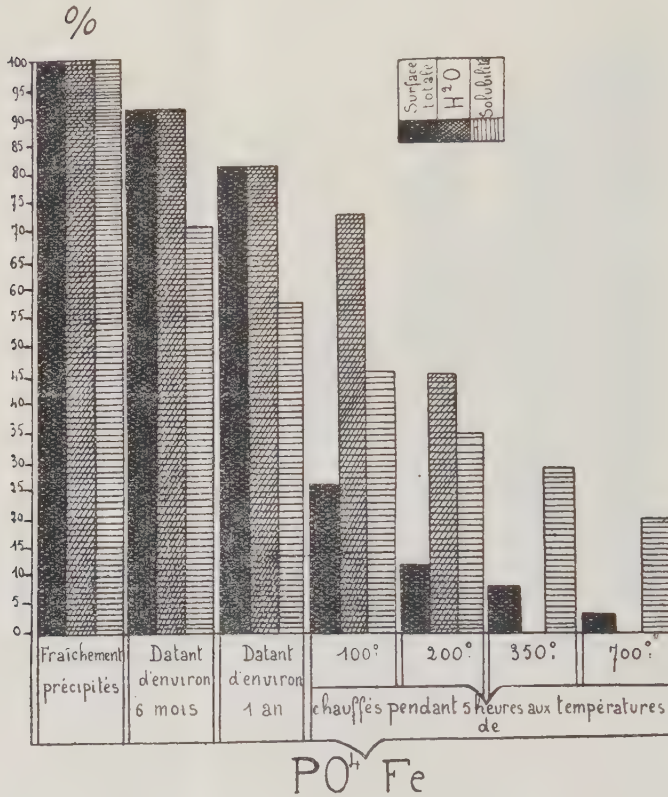


GRAPHIQUE 2. (Voir tableaux 5, 6 et 7.) Variations de la surface totale, de la quantité d'eau et de la solubilité de $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}^3$ dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

Le même phénomène s'observe chez les phosphates tribasiques. Eux aussi tendent à passer avec

1. MYLIUS F. et WROCHEN V. J., Abhandlungen der phys. techn. Reichsanstalt., III, 425 (1900) (Berlin); ROTHMUND V., Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Handb. d. angew. Physik. Chemie, 109 (1907).

le temps à la forme plus stable et par conséquent leur solubilité est diminuée.



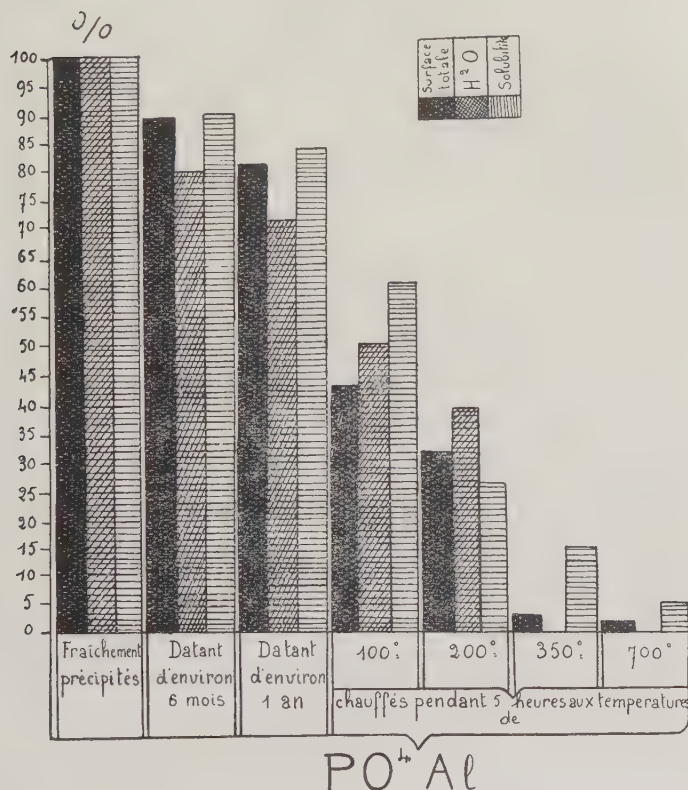
GRAPHIQUE 3. (Voir tableaux 5, 6 et 7.) Variations de la surface totale, de la quantité d'eau et de la solubilité de PO⁴Fe dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

E. — Conclusion.

Les expériences décrites dans ce chapitre montrent que pour les mélanges nutritifs il faut toujours

prendre des phosphates fraîchement préparés car ce sont les plus solubles et les plus assimilables.

Les données ci-dessus permettent de comprendre



GRAPHIQUE 4. (Voir tableaux 5, 6 et 7.) Variations de la surface totale, de la quantité d'eau et de la solubilité de PO^4Al dans des conditions différentes d'ancienneté et de température.

les causes des variations de la solubilité des différents phosphates tribasiques. Elles montrent que, suivant le mode de préparation et l'ancienneté du produit, les particules phosphatées ont des dimen-

sions différentes et par conséquent une solubilité différente. C'est peut-être aussi une des causes de la retrogradation de l'acide phosphorique dans le sol : à mesure qu'ils vieillissent, les phosphates fraîchement précipités dans le sol peuvent voir diminuer : 1^o leur solubilité et 2^o la faculté d'être absorbés par les plantes.

Comme les particules des phosphates tribasiques de Ca et d'Al ont des dimensions d'ordre colloïdal, on peut donner quelques explications des phénomènes suivants : *a*) Dépendance de la solubilité et de la teneur en eau (1) ; *b*) enrichissement du précipité en cations (ce qu'on peut expliquer par l'absorption de la partie cationique des phosphates par le produit initial ; *c*) la dissociation irrégulière, etc. Ces questions et quelques autres encore sont à l'étude en ce moment et les résultats seront publiés plus tard.

Par les rayons X j'ai examiné quelques autres phosphates comme PO_4CaH , $(\text{PO}_4)_2\text{Mg} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, etc. Ceci sera l'objet d'autres publications,

1. CAMERON et HORST, Journal Americ. Chem. Soc., 26, 885 (1904).

CHAPITRE III

TAMPONS POUR LA STABILISATION DE LA RÉACTION DANS LES MÉLANGES NUTRITIFS

Les nombreux travaux des vingt dernières années ont montré que la réaction du milieu (pH) a sur le développement des plantes une influence beaucoup plus importante qu'on l'avait cru auparavant. Pour en donner une idée nous allons mentionner très brièvement quelques travaux sur ce sujet. OLSEN (1) a constaté que le pH du sol a une grande influence sur la distribution des plantes. ARRENIUS et beaucoup d'autres (2) après de nombreuses études ont aussi montré l'influence importante du pH sur le développement des plantes cultivées.

D'après les résultats de toutes ces recherches les plantes cultivées peuvent croître dans un intervalle de pH compris entre 4,0 à 9,0 :

1° Les plantes ont une ou deux zones optima de pH ;

2° L'étendue et l'emplacement de ces zones, va-

1. OLSEN, Comp. Rend. Tr. Lab. Carlsberg, p. 15 (1923).

2. ARRENIUS O., Bodenreaction und Pflanzenleben. Leipzig (1922) ; MEVIUS W., Reaction des Bodens und Pflanzenwachstum. Munich, 1928.

rient pour les différentes plantes mais en général elles dépendent du mélange nutritif ;

3° Si la réaction (pH) du milieu sort de la zone de pH optimum, le développement des plantes est ralenti et même, impossible. Donc il est nécessaire de rester dans la zone de pH optimum, pendant toute la végétation.

Le pH des sols est en général assez constant. Il fallait trouver des mélanges nutritifs ayant cette qualité.

Dans ce but, en 1924, nous avons examiné quelques anciens mélanges nutritifs d'emploi courant en physiologie végétale. Ces essais nous ont montré que dans ces mélanges nutritifs le pH change beaucoup pendant la période de végétation. Les détails de ces essais seront donnés plus loin. Nous indiquons ici seulement deux exemples :

Mélanges nutritifs	pH au début de l'essai	pH à la fin de l'essai
1° Mélange de Hellriegel	3,6	7,1
2° Mélange de Sachs	5,8	7,2

Ces expériences ont montré que le changement de pH pendant la végétation entraîne le développement défectueux des plantes.

Pour obtenir une série de mélanges nutritifs, dans lesquels le pH n'oscille que dans des limites très étroites, pendant toute la période de végétation, nous avons essayé différents corps tampons :

1° Des substances absorbantes : SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et charbon activé ;

2° Les phosphates peu solubles.

A. — Premier groupe de tampons.

(SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et charbons activés).

On sait que SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, différentes autres combinaisons à l'état colloïdal et le charbon activé peuvent absorber les composants de la solution. Ils peuvent être employés comme tampons à l'égard de certains ions. En particulier on pourrait admettre que ces substances en absorbant les ions (H^+) et (OH^-) pourraient être tampons à l'égard du pH. Dans les expériences que nous allons décrire on a expérimenté comme tampons les substances colloïdales déjà citées : SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et le charbon activé.

On a pris pour l'expérience des vases de 3,4 litres. Le mélange nutritif était celui d'HELLRIEGEL. Comme sels azotés une moitié des vases a reçu 1,734 gr. de NO_3Na , l'autre moitié 0,816 gr. de NO_3NH_4 . Puis dans une partie des vases on a introduit les substances colloïdales SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou charbon activé (1) dont on voulait essayer le pouvoir tampon. Pour le contrôle, on a conservé des vases témoins sans ces substances tampons.

1. Préparation des substances tampons :

L'acide silicique : On a précipité SiO_2 du silicate de potasse par HCl ; ensuite on a lavé par décantation avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction du Cl . Puis on a dosé la quantité de SiO_2 dans la suspension (par évaporation au bain-marie et calcination). A chaque vase on a ajouté une quantité de la suspension correspondant à 4 gr. de SiO_2 .

Préparation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. On a précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ d'une solution de FeCl_3 avec KOH ; on a lavé à l'eau distillée jusqu'à dispa-

Tous ces essais ont été faits avec les trois pH initiaux suivants : 4,5 ; 6,5 et 8,5 (1).

Ils ont permis de constater que SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et le charbon activé n'ont pas un pouvoir tampon suffisant et ne peuvent être utilisés pour la stabilisation du pH dans les mélanges nutritifs.

CE CHARBON ACTIVÉ DONT L'EFFET TAMPON A ÉTÉ TRÈS FAIBLE A EU UNE ACTION SPÉCIFIQUE SE TRADUISANT PAR UNE AUGMENTATION DE LA RÉCOLTE, dont nous reparlerons plus loin.

B. — Deuxième groupe de tampons :

Les phosphates peu solubles.

L'effet tampon des phosphates est connu. (2)

L'emploi de phosphates très solubles : tels que le phosphate de K, Na, NH_4 entraîne par suite de l'addition au milieu de Fe, Ca, la formation de

rition de la réaction du Cl comme pour SiO_2 . La quantité d'hydrate de fer ajoutée à chaque vase correspondait à 2,5 gr. de $\text{Fe}(\text{OH})^3$.

Le charbon activé du commerce (Kahlbaum) a été lavé à l'acide chlorhydrique concentré pour le débarrasser de tout sel nutritif puis à l'eau distillée ; on a mis 10 gr. de charbon par vase.

1. Pour obtenir le pH initial on a ajouté progressivement (pendant 10 jours) aux mélanges, en agitant, de petites quantités de solution $\frac{\text{N}}{10}$ de SO_4H^2 ou $\frac{\text{N}}{10}$ de NaOH et on a déterminé le pH de temps en temps. Quand on a obtenu le pH voulu, on a repiqué 2 plantules d'avoine par vase. La plantation a été faite le 3/VI, et la récolte le 6/VIII.

2. KOLTHOFF. I. M., La déterm. colorim. de la conc. des ions hydrogène. Paris, 1926 ; CLARK W. M., The determ. of Hydrogène ions. Baltimore, 1928.

précipités complexes et mal définis. Nous avons pensé qu'il était plus facile d'utiliser directement ces phosphates peu solubles ; l'expérience nous a confirmé ce point de vue.

Prenons comme exemple $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ que nous additionnons d'eau. Une quantité très faible de ce phosphate se dissout et le reste forme dépôt. La solution surnageant a une réaction alcaline. Si nous lui ajoutons peu à peu un acide dilué elle doit constituer un tampon contre l'acidification et contre la concentration de P^2O^5 .

La même explication est valable pour tous les autres phosphates peu solubles, mais il est possible que leurs pouvoirs tampons ne soient pas les mêmes et dans les mêmes zones. Pour étudier cela nous avons examiné le pouvoir tampon des phosphates peu solubles qui pouvaient avoir une valeur pour la nutrition des plantes.

Avant de commencer les essais avec les plantes nous avons fait les essais suivants :

A 4 gr. de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ dans 200 cc. d'eau distillée, on a ajouté des doses croissantes d' HCl , $\left(\frac{\text{N}}{\text{I}}\right)$.

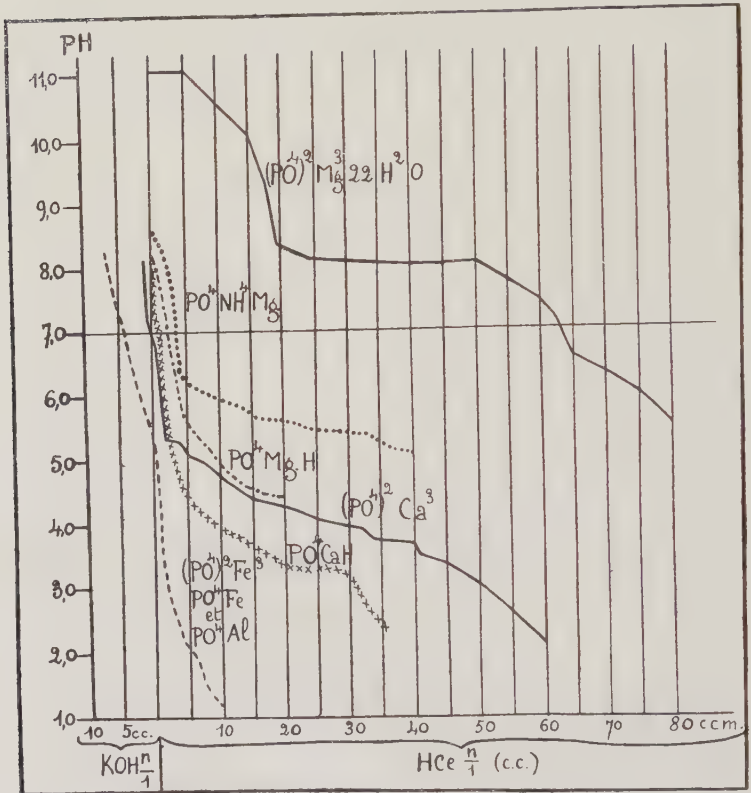
Après 3 jours, avec agitations fréquentes, on a déterminé le pH (1) ; on a de nouveau ajouté HCl , et abandonné pendant 3 jours, etc... Pour tous les autres phosphates on a opéré de la même façon, mais au lieu de prendre 4 gr. on a pris une quantité

1: Pour un pH supérieur à 8,0 nous avons employé la méthode colorimétrique et pour un pH inférieur la méthode électrométrique (à la quinhydrone).

équivalente (en P^2O^5). Les phosphates suivants ont été étudiés :

1° $(PO^4)^2Mg^3$. — 2° PO^4MgH . — 3° PO^4MgNH^4 .
— 4° $(PO^4)^2Ca^3$. — 5° PO^4CaH . — 6° $(PO^4)^2Fe^3$. —
7° PO^4Fe . — 8° PO^4Al .

Les résultats sont donnés dans le diagramme 1.

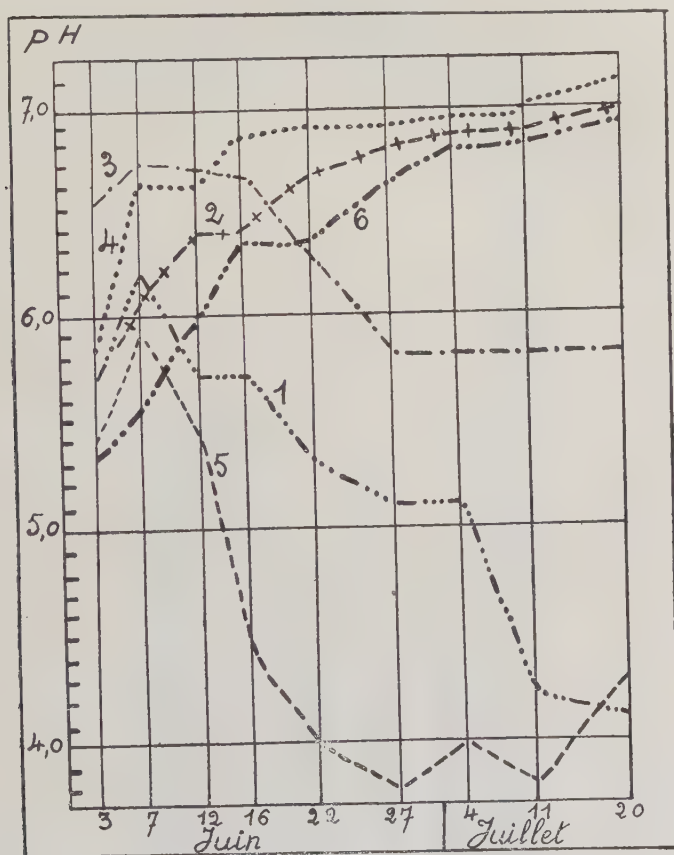


DIAGR. 1. Effet tampon des phosphates peu solubles.

Nous voyons que $(PO^4)^2Mg^3$ a une réaction initiale alcaline et que son effet tampon se place dans

un intervalle alcalin. (A un pH voisin de 6,0, il se dissout complètement).

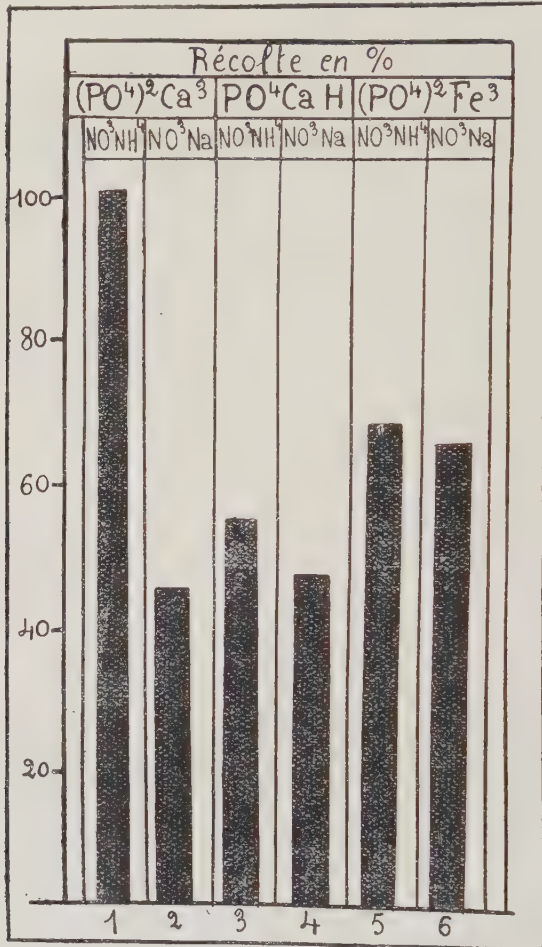
Les 2 autres phosphates de Mg ont bien au début



DIAGR. 2. Variations du pH dans les expériences où des phosphates peu solubles sont employés comme tampons (Numéros du graphique 5).

une réaction légèrement alcaline, mais leur pouvoir tampon est faible. Théoriquement on devait s'attendre au même résultat pour les phosphates de Ca,

Mais ils constituent une exception. Comme on le voit sur le diagramme le pH initial de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$



GRAPHIQUE 5. Récolte en % dans les expériences où les phosphates peu solubles sont employés comme tampons.

est 6,8 et son pouvoir tampon se montre dans un intervalle de pH 4,6-5,5. Le pouvoir tampon de

PO_4CaH (de même que des phosphates de fer et de Al) est très faible.

Le pouvoir tampon de tous les phosphates étudiés à l'égard de KOH est presque nul aussi.

Comme conclusion générale il résulte des expériences du diagramme 1 que pour la stabilisation du pH dans les mélanges acides on peut employer $(\text{PO}_4)^3\text{Ca}^2$ et pour les mélanges alcalins $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3$.

Pour vérifier expérimentalement ces données et avoir une idée de la valeur du pouvoir tampon des phosphates nous avons fait quelques essais préliminaires avec le maïs (maïs précoce), dans des mélanges nutritifs contenant NO_3NH_4 et NO_3Na . Nous avons pris les quantités de sels correspondant au mélange de Hellriegel ; contenance des vases : 2 litres ; 2 plantes de maïs par vase. Les variations de pH sont données dans le diagramme 2. Nous ne décrivons pas en détail ces essais, car ils confirment les expériences du diagramme 1. Nous donnons seulement les conclusions. Dans les mélanges à NO_3Na on a une neutralisation progressive, au contraire dans les mélanges à NO_3NH_4 la réaction tend vers l'acidité. Le meilleur tampon contre cette acidification est $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ qui donne en même temps la récolte la plus élevée (graph. 5). *Ces essais ont ainsi confirmé que, pour la stabilisation du pH dans les mélanges acides, $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ est le meilleur.*

CHAPITRE IV

STABILISATION DU PH DANS LES MÉLANGES NUTRITIFS

A. — Mélange nutritif « acide ».

(pH maintenu à 4,9 — 5,6 pendant la végétation).

Pour la stabilisation de la réaction (pH) dans les mélanges on peut employer comme système tampon $[\text{NO}^3\text{NH}^4 + (\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3]$. L'action tampon de ces deux corps est conditionnée par le pouvoir tampon de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ (voir diagr. 1) qui s'oppose à la faible acidité physiologique de NO^3NH^4 . (1)

Le pouvoir tampon de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ dépend : 1^o de la durée de l'essai ; 2^o de la quantité de dépôt de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$; 3^o du nombre de plantes par unité de volume.

En se basant sur ces considérations nous avons effectué des expériences en vue de la stabilisation du pH en milieu acide. Pour cela nous avons pris un mélange nutritif qui, dans les essais de TCHIRIKOV (2) (en 1913 et après), a donné un très bon déve-

1. L'acidité physiologique de NO^3NH^4 provient de ce que, dans certaines conditions, l'absorption de l'ion NH^4 est plus rapide que celle de l'ion NO^3 , dont l'excès provoque l'acidification du milieu (D. N. Prianichnikov. Ergebnisse der Biologie. 1,407 (1926) ; Soil Sci. XXI, 327 (1926)).

2. TCHIRIKOV Th., Annales de l'Institut du Prof. Prianichnikov (Moscou, en langue russe), IX, 439 (1913) ; JAKUCHKIN, I, V, ibid., X, 258.

loppement des plantes. Ce mélange est une modification du MÉLANGE CRONÉ et on l'appelle « CRONÉ-TCHIRIKOV ». Nous avons remplacé dans ce mélange NO^3K par NO^3NH^4 et complété la quantité de K nécessaire à l'aide de KCl.

Pour obtenir la réaction initiale à différents pH nous avons ajouté des quantités croissantes de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ (essais 2 à 8 du tableau 8) ou de Cl^3Fe (essais 1 et 9 du tableau 8), chaque essai comprenant 2 vases de 2 litres avec 2 plantes par vase. Ces sels, par leur acidité hydrolytique, sont très pratiques pour fixer la réaction initiale.

Le pH a été déterminé par la méthode colorimétrique.

Le plan des expériences est donné sur le tableau 8.

TABLEAU 8.

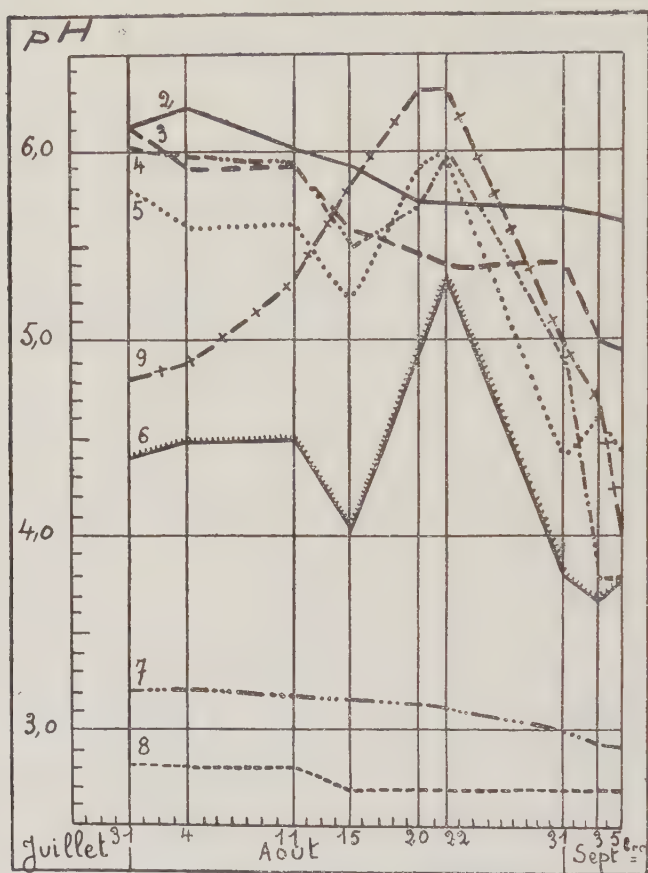
Composition (en gr./lîtres) des mélanges à doses croissantes de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ ou Cl^3Fe .

NO^3NH^4	= 0,396 gr./litre
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$	= 0,464 —
SO^4Mg	= 0,500 —
$\text{SO}^4\text{Ca.2aq}$	= 0,500 —
KCl	= 0,747 —

Les doses de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ ou Cl^3Fe gr./litre.

1. Cl^3Fe	= 0,0029 gr. (Fe = 1 mgr.)
2. $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$	= 0,0036 gr. (Fe = 1 mgr.)
3. —	= 0,0180 gr. (Fe = 5 mgr.)
4. —	= 0,036 gr. (Fe = 10 mgr.)
5. —	= 0,072 gr. (Fe = 20 mgr.)
6. —	= 0,310 gr. (Fe = 88 mgr.)
7. —	= 0,620 gr. (Fe = 177 mgr.)
8. —	= 1,240 gr. (Fe = 354 mgr.)
9. Cl^3Fe	= 0,256 gr. (Fe = 88 mgr.)

Les variations de pH pendant la végétation sont indiqués dans le diagr. 3.

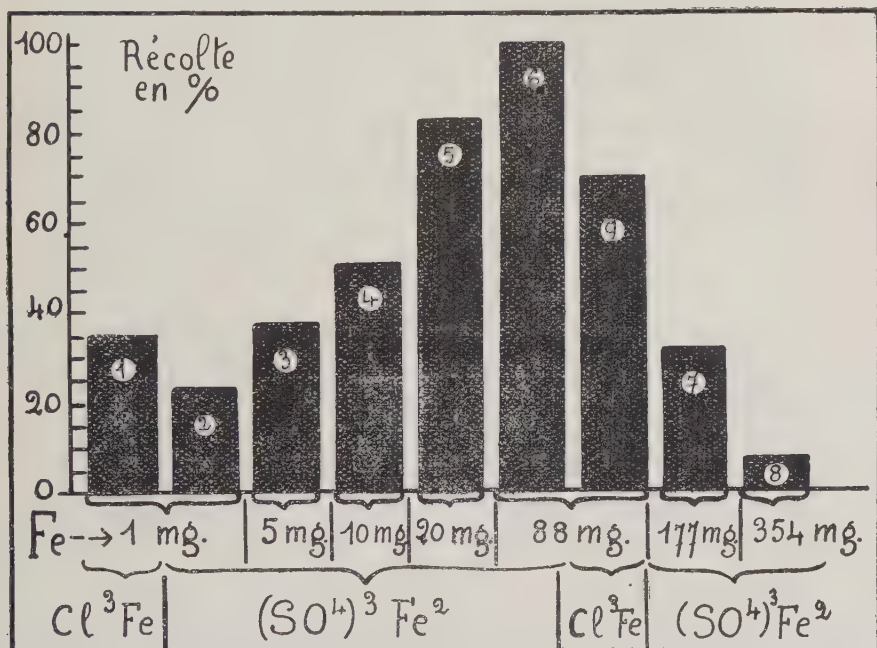


DIAGR. 3. Variations du pH pendant la végétation dans les mélanges à doses croissantes de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ ou Cl^3Fe (Numéros du tableau 8).

Ces diagrammes montrent que des doses croissantes de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ abaissent le pH, la variation ultérieure dépend surtout du développement des plantes et de la quantité du dépôt. Dans tous les cas examinés le

pH ne variait que faiblement tant que le dépôt existait, mais dès qu'il passait en solution la réaction devenait plus acide.

Les récoltes sont indiquées sur le graphique 6.



GRAPHIQUE 6. Récolte dans les mélanges à doses croissantes de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ ou Cl^3Fe (Numéros du tableau 8).

Il ressort de ces expériences que le pH du milieu influe sur le développement des plantes : les plantes donnent la récolte la plus importante sur le mélange 6 qui a conservé un pH voisin de 5,0.

Mais dans ce mélange 6 le pH a été plus acide que 5 au commencement et à la fin de l'essai atteignant même 3,7. Une telle réaction acide est défavorable

aux plantes. Pour l'éviter il me semble possible :

1^o De diminuer la dose de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ de façon que la réaction initiale du mélange nutritif ait un pH 5,1 à 5,3.

2^o De prolonger le temps d'action tampon de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ en augmentant la dose de ce dernier.

3^o De diminuer l'acidité physiologique de NO^3NH^4 en remplaçant une partie de celui-ci par NO^3K .

Dans les expériences suivantes (sans plantes) nous avons étudié :

1^o Au bout de combien de temps le pH initial atteint le niveau 5,0 et

2^o La quantité de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ nécessaire pour cela.

Nous avons préparé des mélanges avec des quantités croissantes de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ et mesuré de temps en temps le pH jusqu'à ce que les 2-3 dernières mesures donnent les mêmes nombres. (Voir le tabl. 9).

TABEAU 9.

Mélange fondamental :
(Voir sa composition,
tabl. 11, mél. IV).

+ $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$.	pH					
	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour	4 ^e jour	5 ^e jour	6 ^e jour
0,10 gr. par litre	5,0	5,8	5,8	5,9	5,9	5,9
0,15 —	4,8	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9
0,20 —	4,5	5,1	5,3	5,4	5,5	5,5
0,25 —	4,4	4,9	5,2	5,3	5,4	5,4
0,30 —	4,0	4,7	5,1	5,2	5,2	5,3

D'après ces résultats on voit que le pH initial du mélange ne devient constant que le 2^e et 3^e jour après sa préparation. Pour obtenir un pH initial = 5,0 à 5,5 on voit qu'il faut prendre 0,2 gr. de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ par litre.

La question à étudier maintenant est la suivante : Tous les sels de ce mélange sont des aliments, mais SO^4Ca .2aq nous paraît superflu : (Car Ca se donne sous forme de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ et SO^4 dans SO^4Mg et $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^{\text{†}}$) et nous allons examiner si, malgré cela, il est nécessaire.

Théoriquement on pourrait supposer que le gypse abaissait la solubilité de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ et qu'il n'avait aucun rôle comme tampon dans le mélange. Nous avons vérifié ces deux suppositions au moyen d'expériences de laboratoire et de végétation.

1^o *Expérience de laboratoire.* Nous avons trouvé que le gypse n'a aucun effet sur le pouvoir tampon du $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ du mélange, mais diminue la solubilité du phosphate. En voici un exemple :

Mélange acide			
Sans SO^4Ca		Avec SO^4Ca	
pH	P^2O^5 (mgr./litre)	pH	P^2O^5 (mgr./litre)
5,1	30,3	5,0	25,0
5,4	28,5	5,3	8,1

2^o *Expériences des végétation sur le maïs.* On n'a observé aucune différence dans la variation du pH (mesuré tous les 3-5 jours) Voici la récolte :

Mélange acide :

Récoltes :	
	en gr.
1. Avec SO^4Ca	23,8
2. Sans SO^4Ca	30,3
	en %
	100 %
	127 %

D'après ces résultats on voit que la présence de

SO^4Ca dans le mélange est nuisible, c'est pourquoi nous avons supprimé SO^4Ca dans les mélanges.

Après cela il fallait trouver la quantité nécessaire de $(PO^4)^2Ca^3$ et le rapport $\frac{NH^4}{NO^3}$ le plus favorable pour maintenir la réaction autour d'un $pH = 5,0$ pendant la végétation. Pour cela on a pris la même variété de maïs que pour les essais précédents, dans des vases de 700 cc. de contenance avec une plante par vase. Le plan est donné sur le tableau 10.

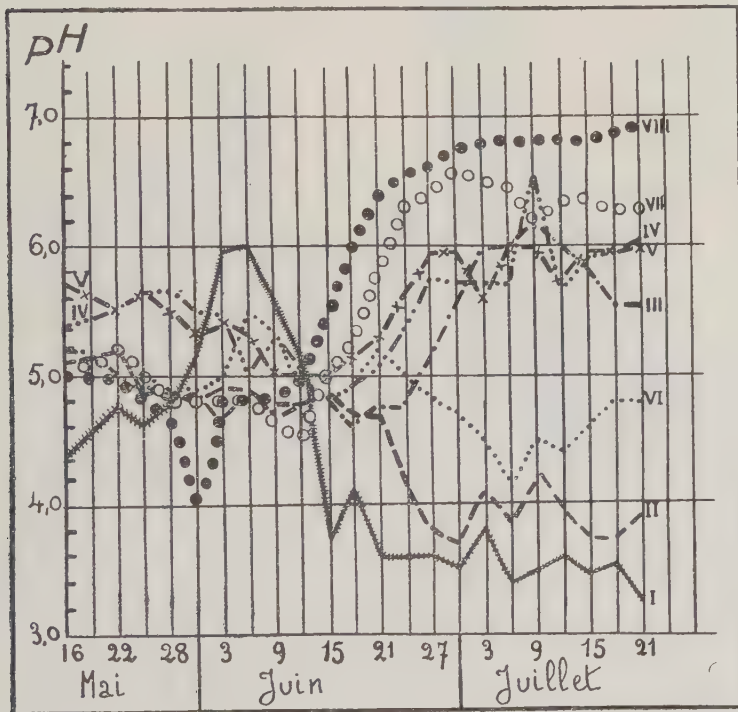
TABLEAU 10.
Composition des mélanges.

Mélanges	Sels gr /litre	NO^3NH^4	NO^3K	$(PO^4)^2Ca^3$	$(SO^4)^3Fe^2$	KCl	SO^4Mg
I. Mélange acide :							
$(PO^4)^2Ca^3 = 0$ gr. 46		0,396	—	0,464	0,315	0,737	0,5
$NH^4 : NO^3 = 1$							
II. Mélange acide :							
$(PO^4)^2Ca^3 = 0$ gr. 6		0,4	—	0,6	0,25	0,737	0,5
III. Mélange acide :							
$(PO^4)^2Ca^3 = 0$ gr. 9		0,4	—	0,9	0,25	0,737	0,5
IV. Mélange acide :							
$(PO^4)^2Ca^3 = 1$ gr. 2		0,4	—	1,2	0,25	0,737	0,5
V. Mélange acide :							
$(PO^4)^2Ca^3 = 2$ gr. 4		0,4	—	2,4	0,25	0,737	0,5
VI. Mélange acide :							
$NH^4 : NO^3 = 0,62$		0,307	0,234	0,6	0,25	0,560	0,5
$(PO^4)^2Ca^3 = 0$ gr. 6.							
VII. Mélange acide :							
$NH^4 : NO^3 = 0,42$		0,24	0,404	0,6	0,25	0,434	0,5
VIII. Mélange acide :							
$NH^4 : NO^3 = 0,22$		0,14	0,656	0,6	0,25	0,249	0,5

Tous les trois jours on déterminait le pH par la méthode colorimétrique (diagramme 4).

Nous voyons que l'augmentation des doses de

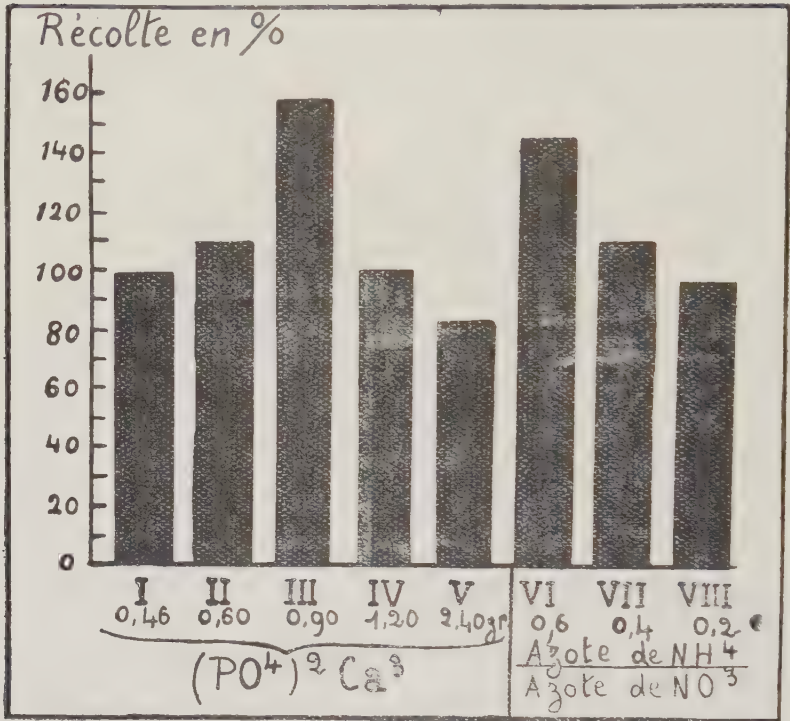
$(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ ainsi que l'augmentation de la teneur en azote nitrique dans le mélange provoque à la fin de la période végétative un déplacement de réaction vers l'alcalinité. Ce déplacement est d'autant plus



DIAGR. 4. Variations du pH pendant la végétation dans les mélanges à doses croissantes du $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ ou avec différents rapports entre l'azote ammoniacal et l'azote nitrique (Numéros du tabl. 10).

grand qu'on ajoute plus de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ au mélange et moins de NH_4 . Comme il fallait s'y attendre on a pu constater dans les vases 3 et 4 une augmentation de récolte ; le maximum de récolte ayant été atteint

dans les vases où la réaction s'est maintenue le plus longtemps à un $\text{pH} = 5,0$.



GRAPHIQUE 7. Récolte dans les mélanges à doses croissantes de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ avec différents rapports entre l'azote ammoniacal et l'azote nitrique (Numéros du tableau 10).

CONCLUSION : La réaction du mélange peut être maintenue à un pH constant voisin de 5,0 à condition d'augmenter les doses de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ jusqu'à 0gr.7 et de diminuer l'azote ammoniacal. Partant de là nous avons élaboré le plan des essais suivants (tabl. 11) :

TABLEAU 11.

Composition des mélanges.

Mélanges	Sels gr./litre	NO^3NH^4	NO^3K	$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$	$(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$	KCl	SO^4Mg
I. Mélange acide :							
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3 = 0 \text{ gr. } 46 \dots\dots$		0,396	—	0,464	0,315	0,737	0,5
$\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 1.$							
II. Mélange acide :							
$(\text{PO}^4)^3\text{Ca}^2 = 0 \text{ gr. } 6 \dots\dots$		0,40	—	0,6	0,20	0,737	0,5
III. Mélange acide :							
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3 = 0 \text{ gr. } 6 \dots\dots$		0,40	—	0,6	0,005	0,737	0,5
avec SO^4H^2 jusqu'à pH initial 5,1.							
IV. Mélange acide :							
$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3 = 0 \text{ gr. } 7 \dots\dots$		0,34	0,16	0,7	0,20	0,6	0,5
$\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 0,7.$							

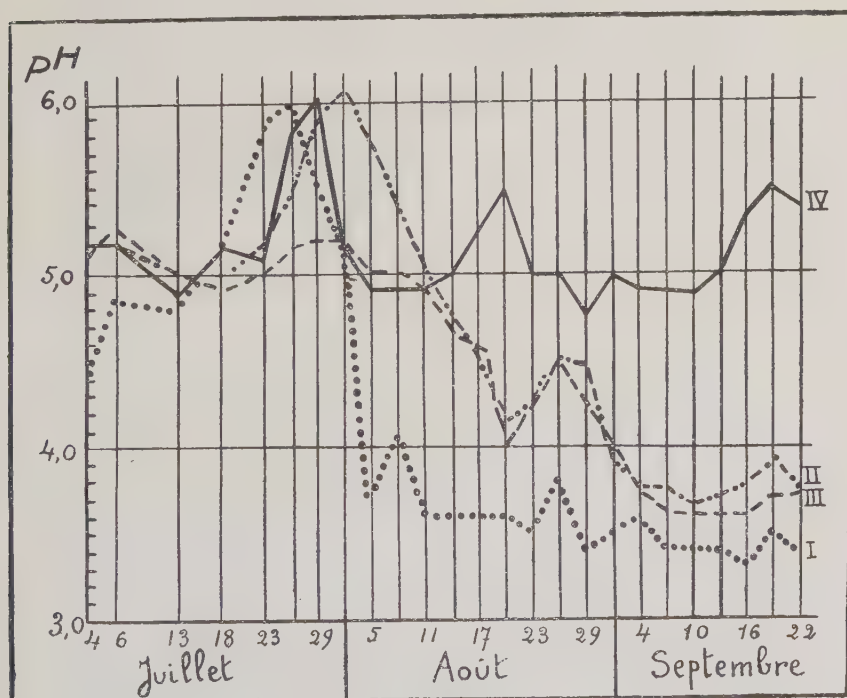


DIAGRAMME 5. Variations du pH pendant la végétation (Numéros du tabl. 11).

Nous allons voir l'influence :

1^o De l'établissement de la réaction initiale à l'aide d'acide sulfurique ;

2^o De l'augmentation de la dose de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ jusqu'à 0,7 gr. en maintenant la dose de $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 0,5 gr.

[Les vases ont une contenance de 3,4 litres. Dans chaque vase on met 2 plantes (maïs précoce).]

D'après le diagramme 5 on voit que c'est le mélange nutritif IV qui a donné le rendement le plus élevé. Ce mélange contient 0,7 gr. de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$; le rapport $\text{NH}^4 : \text{NO}^3$ égal à 0,7 ; sa réaction a pu se maintenir à un pH voisin de 5,0 (tabl. 12).

TABLEAU 12.

		Poids total (en gr.) de matière sèche parties aériennes + + racines	Indices de comparaisons	
I	1	22,1	22,9	100
	2	23,7		
II	1	35,2	34,5	151
	2	33,9		
III	1	34,8	33,6	147
	2	32,4		
IV	1	37,8	36,7	160
	2	35,7		

Pour fixer définitivement notre choix sur ce mélange acide nous l'avons soumis à de nombreux essais : 1^o nous avons étudié si on pouvait rempla-

1. Si on établit la réaction initiale à l'aide de SO^4H^2 au lieu de $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2$, le rendement diminue un peu. Ici il faut faire remarquer que dans les vases contenant de grandes quantités de $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^2$ il s'est toujours formé un précipité floconneux jaunâtre qui adhérait aux racines des plantes. Ceci est en rapport avec le

cer KCl et SO^4Mg par d'autres combinaisons comme SO^4K^2 et $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}:2$). Si l'addition de sels de Na donne les meilleurs résultats, etc.

Nous n'exposerons pas en détail ces essais, nous dirons seulement qu'ils ont confirmé la valeur du mélange nutritif IV (du tabl. 12), que nous appellerons « *mélange nutritif acide* » (Préparation et application de ce mélange voir chapitre VI).

COMPARAISON DU MÉLANGE ACIDE AUX ANCIENS MÉLANGES.

Après avoir choisi le « *mélange nutritif acide* » nous l'avons comparé avec quelques autres mélanges (1) d'après le plan du tableau 13 avec 2 plantes (maïs précoce) par vase.

Le pH a été mesuré de temps en temps par colorimétrie. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le diagramme 6. On voit que dans tous ces

fait signalé déjà par Knop que le précipité de $(\text{Fe}(\text{OH})^3 + \text{PO}^4\text{Fe})$ déposé sur les racines des plantes pouvait être considéré comme le véhicule du P^2O^5 . D'après Knop l'hydroxyde de fer agissant sur l'acide phosphorique du milieu se transforme en phosphate de fer ; celui-ci est décomposé par les racines de sorte que l'acide phosphorique est absorbé par les plantes et l'hydroxyde de fer reste.

1. Voici l'ordre chronologique de ces essais :

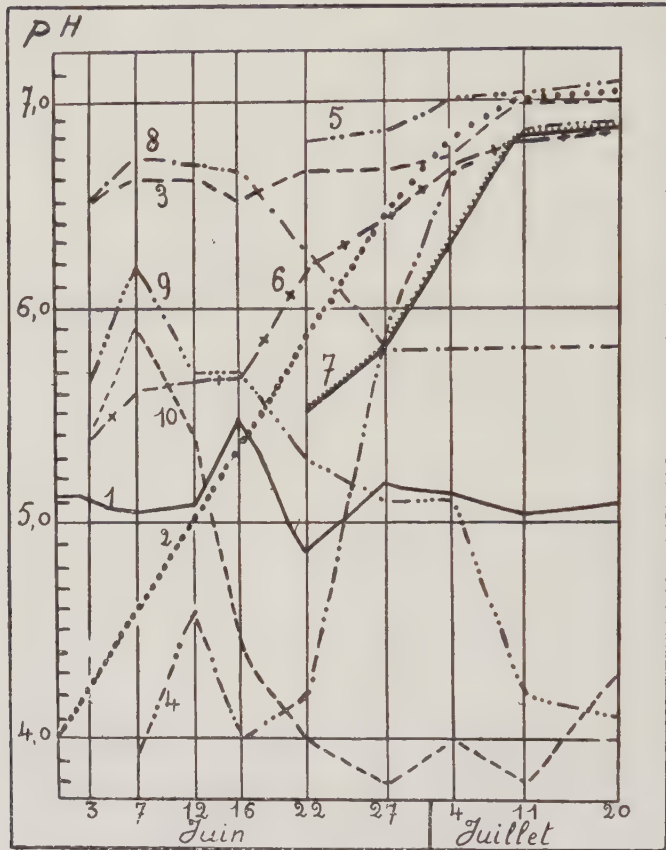
a) Expériences des tableaux 8 qui nous ont montré que le mélange 6 donnait les meilleurs résultats (pH = 5,0 environ).

b) Comparaison de ce mélange 6 avec les autres mélanges connus (tableau 13).

c) Amélioration du mélange 6 dont nous avons changé légèrement la composition (V. mélange 4 du tableau 12).

REM. — Le graph. 8 et diagr. 6 donnent les résultats des 2^e (b) et 3^e (c) essais.

mélanges nutritifs, le pH se déplace peu à peu, soit du côté acide, soit du côté alcalin. Seule dans le



DIAGR. 6. Variations du pH dans différents mélanges nutritifs (Numéros du tableau 13).

nouveau mélange acide la réaction oscille pendant la végétation de pH = 4,9 à 5,6.

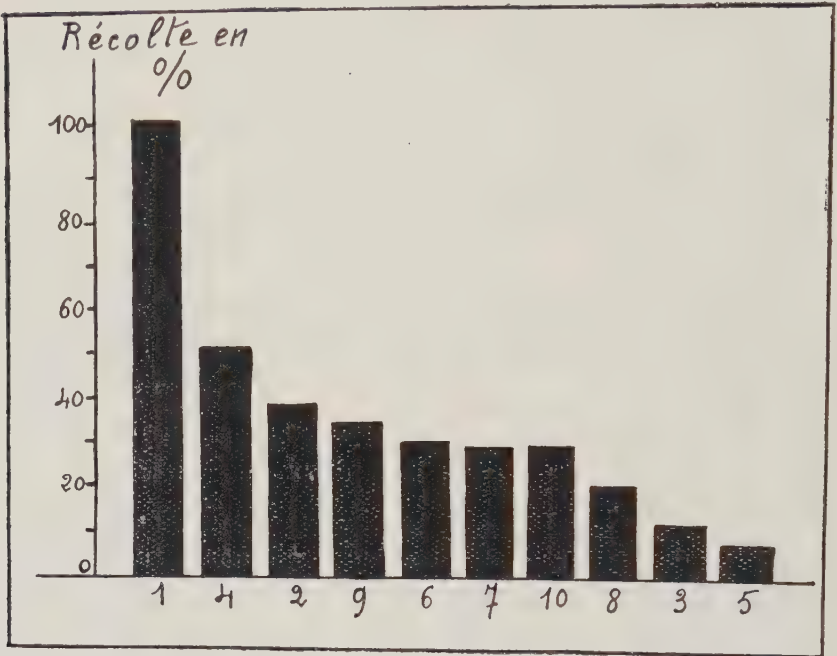
Les récoltes de plantes sont données sur le graphique 8.

TABLEAU 13.

Composition (en gr. litre) des différents mélanges nutritifs normaux qui ont été comparés au nouveau mélange acide.

Sels gr /litre		NO ³ NH ⁴	(NO ³) ₂ Ca	NO ³ K	PO ⁴ H ² K	(PO ⁴) ₂ Ca ³	PO ⁴ HCa. 2H ² O	(PO ⁴) ₂ Fe ³	SO ⁴ Ca. 2H ² O	SO ⁴ Mg	(SO ⁴) ₃ Fe ²	FeCl ³	KCl	NaCl	CaCl ²
Mélanges nutritifs															
1. Acide : (Nouveau mélange) ..		0,34	—	0,16	—	0,7	—	—	—	0,5	0,2	—	0,6	—	—
2. Hellriegel.....		—	0,49	—	0,136	—	—	—	—	0,06	—	0,025	0,075	—	—
3. Croné.....		—	—	1	—	0,25	—	0,25	0,5	0,244	—	—	—	—	—
4. Croné-Tchirikov.....		—	—	1	—	0,464	—	—	0,5	0,5	0,31	—	—	—	—
5. Croné sans SO ⁴ Ca.....		—	—	1	—	0,25	—	0,25	—	0,244	—	—	—	—	—
6. Croné avec (PO ⁴) ₂ Fe ³		—	—	1	—	—	—	0,54	0,91	0,244	—	—	—	—	—
7. Hansteen-Cranner.....		—	0,82	—	0,45	—	—	—	—	0,6	—	0,012	—	0,3	0,56
9. NO ³ NH ⁴ + PO ⁴ HCa.....		0,24	—	—	—	—	0,172	—	0,344	0,06	—	0,025	0,16	—	—
9. NO ³ NH ⁴ + (PO ⁴) ₂ Ca ³		0,24	—	—	—	0,155	—	—	0,26	0,06	—	0,025	0,16	—	—
10. NO ³ NH ⁴ + (PO ⁴) ₂ Fe ³		0,24	—	—	—	—	—	0,188	0,516	0,06	—	—	0,16	—	—

Comme on le voit le meilleur résultat est fourni par le nouveau mélange acide.



GRAPHIQUE 8. Récolte de maïs dans les mélanges du tabl. 13.

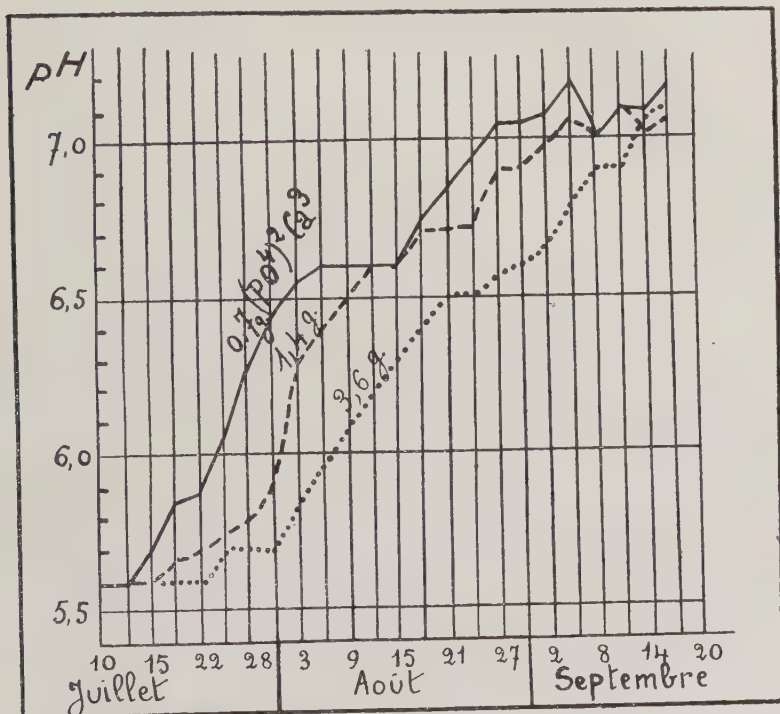
B. — Mélange nutritif peu acide.

(A pH compris entre 5,5 et 6,8 pendant la végétation).

Dans les essais précédents nous avons vu que la zone et durée du pouvoir tampon du $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ dépendent de la quantité de ce dernier (1). Pour stabiliser la réaction du mélange nutritif entre pH

1. Nous donnerons l'explication de ce phénomène dans un prochain travail.

5,5-6,8 nous avons augmenté la quantité de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ apportée au mélange acide. Les essais ont été effectués avec l'avoine. Le pH initial est 5,6. Cette expérience a montré (diagr. 7) que des doses de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$



DIAGR. 7. Variations du pH dans les mélanges nutritifs peu acides avec des quantités croissantes de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$.

même égales à 3,6 gr. par litre ne parviennent pas à maintenir la réaction du mélange dans l'intervalle nécessaire.

Aussi avons-nous augmenté dans nos essais suivants la dose de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ jusqu'à 5 gr. par litre et

remplacé une partie de NO^3K par NH^4 (maïs ; vase 5,3 l., 3 plantes par vase).

Voici le schéma (1) de ces essais :

1^o Mélange nutritif acide.... $\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 1$.

2^o Mélange nutritif acide... $\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 0,125$.

3^o Mélange nutritif acide... $\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 0,33$.

D'après les résultats des tableaux 15 et 16 le mélange III est le meilleur, car son pH est compris entre 5,6 et 6,8 pendant la végétation. Plusieurs autres expériences avec ces mélanges ont toujours confirmé ces résultats.

C'est pourquoi nous l'appellerons *mélange nutritif peu acide* (composition et préparation voir chap. VI).

1. Avant de commencer ces essais nous avons étudié les quantités de $(\text{SO}^4)^2\text{Fe}^3$ nécessaires pour avoir un pH initial égal à 5,5. Pour cela nous avons répété avec les mélanges 2 et 3 l'expérience du tableau 9.

TABLEAU 14.

	pH					
	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour	4 ^e jour	5 ^e jour	10 ^e jour
Mélange peu acide/ $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ (gr./l.) :						
0,1	5,2	6,4	6,6	6,7	6,7	6,7
0,2	5,0	6,0	6,2	6,4	6,4	6,4
0,3	4,6	5,2	5,5	5,7	5,7	5,7
0,4	4,5	5,0	5,3	5,4	5,5	5,5
0,5	4,4	4,9	5,1	5,2	5,4	5,4

D'après ce tableau le pH est constant 3-4 jours après le mélange des sels et la quantité nécessaire pour un pH initial égal à 5,5 est 0,4 gr. de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ par litre.

TABEAU 15.

Variations du pH pendant la végétation.

	Août												Septembre					Limites des variations du pH
	31	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	2	5	8	11	14	17	
Mélanges nutritifs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1. Mélange acide :																		
1	5,0	5,1	4,9	5,1	4,8	4,8	4,7	4,9	5,3	5,6	5,2	4,9	5,1	5,0	5,2	5,2	5,2	4,7 — 5,6
2	5,0	5,1	4,9	5,1	4,8	4,8	4,8	4,9	5,3	5,6	5,2	4,9	5,1	5,0	5,2	5,1	5,2	4,8 — 5,6
2. Mélange acide : $\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 0,125 :$																		
1	5,6	5,6	5,7	5,8	5,9	6,1	6,2	6,3	6,2	6,2	6,2	6,2	5,9	6,0	6,4	6,5	6,7	5,6 — 6,7
2	5,6	5,6	5,7	5,8	5,9	6,2	6,3	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	5,9	6,0	6,4	6,5	6,7	5,6 — 6,7
3. Mélange acide : $\text{NH}^4 : \text{NO}^3 = 0,33$																		
1	5,6	5,6	5,5	5,4	5,6	5,7	5,8	5,7	5,8	5,9	5,7	5,9	5,9	6,1	6,3	6,4	6,4	5,4 — 6,4
2	5,6	5,6	5,5	5,4	5,6	5,7	5,8	5,7	5,8	5,9	5,7	5,9	5,9	6,1	6,3	6,5	6,5	5,4 — 5,5

TABLEAU 16.

	Poids total (en gr.) de matière sèche (Parties aériennes + racines)	Indices de comparaisons
1	1. 25,6 } 2. 24,4 } 24,0	100
2.	1. 21,6 } 2. 19,6 } 20,6	82
3.	1. 23,6 } 2. 21,9 } 22,8	92

C. — Mélange nutritif neutre.

Comme nous l'avons vu précédemment dans les mélanges avec les nitrates de K, Ca, Na, Mg les plantes maintiennent la réaction vers le point neutre. C'est pourquoi la stabilisation du pH à 7,0 est très facile ; on n'a pas besoin de tampon spécial comme dans les cas précédents. Il faut seulement choisir le meilleur mélange et le neutraliser jusqu'au pH initial 7,0. Mais en réaction neutre, les plantes deviennent souvent chlorotiques, car les petites quantités de fer qu'on met dans le mélange se précipitent (Les essais spéciaux qui nous ont conduit à cette conclusion seront publiés dans un prochain travail).

Pour obtenir un mélange nutritif neutre nous avons pris les quantités de sel indiquées pour le mélange acide. Comme il en a été déjà fait mention, une grande quantité de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ de ce mélange donne un précipité colloïdal floconneux dont une

partie reste adhérente aux racines. Dans ces conditions on pouvait s'attendre que par un contact direct du précipité sur les racines, le fer fût dissout et absorbé par les plantes ; de cette façon on pouvait satisfaire le besoin des plantes en fer. S'il en était

FIG. 13.

Développement des plantes.



1.	2.	3.	4.
CO^3HK	CO^3Ca	CO^3Mg	PO^4HMg
Sels neutralisateurs.			

vraiment ainsi la chlorose ne devrait apparaître dans aucun cas. Comme on le verra plus loin, cette supposition a été entièrement confirmée.

En dehors de cela il fallait essayer les divers sels pour obtenir un pH initial = 7,1-7,3. Pour cela,

nous avons neutralisé le mélange acide avec CO^3HK (1); $2^\circ \text{CO}^3\text{Ca}$ (2); $3^\circ \text{CO}^3\text{Mg}$ et $4^\circ \text{PO}^4\text{HMg}$.

Le pH de ces 4 mélanges, pendant la végétation, variait entre les mêmes limites, 6,9 et 7,4, mais le développement des plantes n'a pas été le même, comme on le voit sur le tabl. 17 et sur la fig. 13.

TABLEAU 17.

Récoltes des plantes cultivées sur des mélanges neutres en employant les sels indiqués comme neutralisateurs (pH initial = 7,0).

	Poids total (en gr.) de matière sèche (Partie aériennes + racines)	Indices de comparaison
1. CO^3HK (1).....	1. 32,5 } 2. 30,7 } 31,6	100
2. CO^3Ca	1. 9,2 } 2. 9,0 } 9,1	28
3. CO^3Mg	1. 6,2 } 2. 6,0 } 6,1	19
4. PO^4HMg	1. — } 2. — } 0,6	2

1. Au lieu de CO^3HK , on pourrait prendre KOH ou CO^3K^2 . Mais nous avons préféré prendre le bicarbonate pour la raison suivante : KOH et CO^3K^2 ne sont pas saturés en CO^2 et (sous l'influence du CO^2 de l'air et de celui que dégagent les racines des plantes) se transforment en CO^3HK qui est moins alcalin. Pour cette raison, au commencement de la croissance des plantes on pourrait avoir avec KOH et CO^3K^2 une faible acidification du mélange, tandis qu'avec CO^3HK , ce phénomène ne se produira pas. Donc, le pouvoir tampon du mélange neutre contre l'acidification sera augmenté.

2. MAZÉ a été le premier qui a utilisé la neutralisation du mélange avec CO^3Ca . Le pH initial du mélange MAZÉ est environ 7,5 et pendant la végétation, sa réaction devient neutre ; MAZÉ P., Ann. de l'Inst. Pasteur, XXXIII, 139 (1919).

La neutralisation du mélange avec CO^3HK est donc la meilleure.

Dans les nombreuses expériences suivantes, nous avons examiné l'influence sur le mélange neutre de différents sels : 1° sels azotés $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$ et $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$; 2° sels de sodium, etc. Mais le mélange choisi s'est toujours montré le meilleur (1).

C'est pourquoi nous l'avons appelé « mélange nutritif neutre » (composition et préparation v. chapitre VI).

1. La quantité de CO^3KH nécessaire pour l'obtention de la réaction initiale au pH 7,3 a été établie de la façon suivante : au mélange acide on a ajouté des doses croissantes de CO^3KH et on a mesuré de temps en temps le pH. Les résultats sont indiqués sur le tableau 18.

TABLEAU 18.

		pH mesuré immédiatement après l'addition de CO ³ HK —	Après	
			1 jour —	2 jours —
Mélange neutre avec :				
1.	0 gr. 1/litre de CO ³ HK	6,3	6,5	7,2
2.	0 gr. 5/litre —	7,0	7,6	7,8
3.	1 gr./litre —	7,2	7,2	8,0

Nous voyons que pour obtenir un pH initial de 7,0 la concentration la meilleure est 0,5 gr. de CO^3KH par litre.

Il faut remarquer que la réaction du mélange avec CO^3KH (sans plante) s'alcalinise progressivement et après 2-3 jours, atteint un pH de 7,8. La raison de ce fait est la suivante : CO^3KH tend à mettre son CO^2 en équilibre avec le CO^2 de l'air et ainsi perd une partie de son CO^2 en se transformant en CO^3K^2 qui est plus alcalin que CO^3KH . Mais ce fait n'a aucune importance comme on le voit d'après les résultats des essais de végétation. En présence de la plante la réaction de la solution ne dépasse jamais le pH 7,3 car le CO^2 dégagé par les racines sature la solution et la transformation du bicarbonate de K en carbonate est impossible.

D. — Mélange nutritif alcalin ($pH = 7,5-8,0$).

Tous les nouveaux mélanges décrits précédemment comme les anciens mélanges nutritifs ont une réaction acide ou neutre, mais il n'y avait pas jusqu'à présent de mélange alcalin. C'est pourquoi il est très intéressant de l'obtenir.

Comme nous l'avons vu pour la stabilisation du pH en milieu alcalin on ne peut employer que $(PO^4)^2Mg^3.22H^2O$. Mais dès les premières expériences nous nous sommes aperçu que le sel vendu sous ce nom était un mélange de phosphate di et trimagnésien (1). Comme il fallait s'y attendre, l'effet tampon de ce mélange est plus faible et irrégulier que celui d'un poids égal de $(PO^4)^2Mg^3.22H^2O$ pur. On voit qu'il est absolument nécessaire de préparer soi-même le sel pur.

Préparation de $(PO^4)^2Mg^3.22H^2O$.

D'après les données bibliographiques (2) pour obtenir $(PO^4)^2Mg^3.22H^2O$ il faut prendre des solutions très étendues de SO^4Mg et PO^4Na^3 . Mais on ne voit pas très bien la raison de ce mode opératoire.

1. UNGERER a trouvé les mêmes résultats. Zeit. f. Pflanzenern. Düng. Bod., A. VII, 354 (1926) ; A. IX, 321.

2. STEIN C., Uber Alkal. Harn u. S. w. Diss. Leipzig, 1876, 18 ; TRAVERS et PERRON, Annales de Chimie, I, 163 (1924) ; ABBEGS, Handbuch anorg. Chem., II, 2, 64 (1905) ; GMELIN-KRAUT, Handb. anorg. Chem., II, 2, 438 (1909) ; WRANGELL M., und KOCH E. Landw. Jahrb., LXIII, 685 (1926).

N'est-il pas possible de préparer $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ pur à partir de SO_4Mg et PO_4Na^3 concentrés ?

Théoriquement on pourrait supposer que le rôle principal appartient ici à la réaction du milieu et non à la dilution.

*Influence de la dilution sur la préparation
de $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.*

1° On a pris une solution à 20 % de SO_4Mg (10 gr.) et on a ajouté une quantité équimoléculaire de PO_4Na^3 (9 %). C'est une solution concentrée ;

2° On a mélangé les mêmes solutions 5 fois plus diluées ;

3° On a mélangé les mêmes solutions 10 fois plus diluées ;

4° On a mélangé les mêmes solutions 100 fois plus diluées.

Après avoir bien agité, on a laissé reposer les solutions pendant 24 heures, puis on a purifié par décantation et séché à 100°. L'analyse des sels obtenus a montré que la dilution n'a aucune influence sur la composition du phosphate et que dans tous les cas on obtient $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3$.

Dans les expériences suivantes nous avons étudié l'influence :

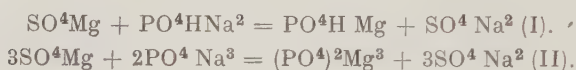
1° Du pH du milieu :

2° Du rapport de P^2O_5 à MgO ;

3° De la température sur la préparation de
 $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

On sait que la troisième fonction acide de l'acide phosphorique est remplaçable vers un pH voisin de 13 ; autrement dit si nous mélangeons les sels de magnésium et d'acide phosphorique dans les proportions de la formule $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$ nous n'obtiendrons cette combinaison que si le $\text{pH} = 13,0$.

Voici les réactions pour préparer le phosphate dibasique et le phosphate tribasique.



La 2^e réaction diffère de la 1^{re} par le pH et les quantités de Na et P^2O^5 nécessaires pour une même quantité de SO^4Mg .

Si maintenant, lors de la préparation de $\text{PO}^4\text{H Mg}$ (réaction I) nous neutralisons l'ion H de $\text{PO}^4\text{H Na}^2$ en ajoutant une quantité équivalente de NaOH, nous obtiendrons les résultats de la réaction II ; ou bien si, dans la réaction II nous transformons PO^4Na^3 ou $\text{PO}^4\text{H}^2\text{Na}$ par addition de SO^4H^2 , nous obtiendrons les résultats de la réaction I.

En se basant sur ces considérations nous avons poursuivi plusieurs expériences que nous ne décrivons pas ici en détail. Nous donnons seulement les conclusions :

Comme il fallait s'y attendre pour la préparation de $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$ le pH joue un grand rôle, car dans les cas d'acidification par SO^4H^2 on obtient le phosphate bimagnésien. D'autre part une addition d'un excès d'alcali agit négativement, car alors on

obtient un mélange de carbonate et de phosphate. De même il n'est pas bon d'avoir un excès de SO^4Mg , car une réaction alcaline, $\text{Mg}(\text{OH})^2$ et les carbonates de Mg précipitent et nous obtiendrions un phosphate trop riche en Mg. On obtient $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$ pur seulement quand on prend SO^4Mg et PO^4Na^3 dans le rapport moléculaire de la formule II.

La question à étudier maintenant est la suivante :

Y a-t-il une différence entre le pouvoir tampon de :

- $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$ séché à l'air,
- $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$ séché à 100° et
- $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$ calciné.

Pour cela nous avons préparé $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$. Une partie a été séchée à l'air (elle contenait 59,6 % d'eau) une autre à 100° (il y avait encore 25,2 % d'eau) et la troisième fut calcinée durant 3 heures (plus d'eau).

Pour déterminer le pouvoir tampon on a pris 0,5 gr. de sel pur (sans compter l'eau contenue) on a ajouté 500 cc. d'eau distillée et on a laissé 24 h en agitant fréquemment, puis on a mesuré le pH. 24 h. après, on a ajouté 2 cc. de $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{5}$ et on a laissé reposer 24 h. (en agitant fréquemment) on a mesuré le pH et ainsi de suite toutes les 24 h. Les résultats sont consignés sur le tableau 19.

TABLEAU 19.

Pouvoir tampon de $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$.

$(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$	$\frac{n}{5}\text{SO}^4\text{H}^2$ cc.	0	1) 2	2) 2	3) 2	4) 2	5) 2	6) 2	7) 2	8) 2	9) 2	10) 2	11) 2	12) 2	13) 2	14) 2	15) 2
1. Séché à l'air (av. 60% H^2O)		11,0	8,5	8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,0	8,0	7,8	7,6	7,5	7,3	7,2	7,2	<6
2. Séché à 100° (av. 25% H^2O)	pH	10,0	8,3	8,2	8,2	8,05	8,1	8,1	8,05	8,0	7,7	7,5	7,3	7,1	7,0	6,9	<6
3. Calciné.... (sans eau).		9,6	8,2	8,2	7,9	7,5	7,7	7,3	7,2	7,1	<6,8	—	—	—	—	—	—

Comme on le voit sur ce tableau le pouvoir tampon du sel calciné est bien inférieur à celui des deux autres. Il est vraisemblable d'admettre que la réaction entre SO^4H^2 et $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$ a lieu plus lentement. C'est-à-dire que les 24 h. de repos avant la mesure du pH ne sont pas suffisantes (dans le cas du sel calciné) pour obtenir l'équilibre entre la solution et le dépôt.

(En effet, ce n'est que dans ce 3^e cas que l'on a eu un dépôt).

Pour vérifier cela, on a laissé les trois essais pendant 10 jours en agitant de temps en temps, puis on a mesuré le pH. Alors que dans les 2 premiers cas le pH final n'avait pas changé (pH < 6,8), dans le dernier cas (sel calciné) le pH était passé de 6,8 à 8,0. Ensuite, nous avons amené la concentration en SO^4H^2 du 3^e essai (phosphate calciné) à égalité avec celle des deux premiers en ajoutant de SO^4H^2 et on l'a gardé une semaine en l'agitant de temps en temps. Puis on a mesuré le pH et a trouvé pH = 7,0, c'est-à-dire la même

que pour les 2 premiers essais à quantité d'acide égale.

Ainsi il est clair que le pouvoir tampon $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3$ calciné est le même que celui du sel séché à l'air ou à 100° mais son action est beaucoup plus lente.

On sait que les plantes acidifient très rapidement (en 2-3 heures) la réaction d'une solution alcaline. C'est pourquoi $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ doit posséder la propriété de contre-balancer très vite cette acidification. Pour cela le phosphate fraîchement précipité et desséché à l'air (de formule $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$) convient le mieux.

D'après les essais ci-dessus la préparation de $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ se fait comme on l'a décrit à la page 108.

*Influence de la quantité de dépôt
de $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ sur son pouvoir tampon.*

Comme on l'a vu $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ a un pouvoir tampon, aux environs d'un $\text{pH} = 7,6 - 8,0$. La durée de ce pouvoir tampon dépendra de la quantité $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ du dépôt.

Nous avons préparé des mélanges à différents pH initiaux ($\text{pH} = 7,5$; $8,0$ et $9,0$) ; nous les avons additionnés de $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$ pour étudier l'action tampon de ce sel. Le but de ces expériences était de déterminer : 1° le pH initial le meilleur pour le mélange alcalin et 2° la quantité optimum

de ce phosphate pour maintenir le pH constant pendant toute la durée de la végétation.

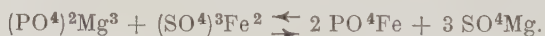
De ces expériences nous avons pu déduire les conclusions suivantes :

1^o Le pH est resté dans tous les cas plus alcalin que 7,5 ;

2^o Plus il y a de phosphate de magnésium, plus la réaction est alcaline ;

3^o Le développement des plantes n'est dans aucun cas satisfaisant. Toutes sont atteints de chlorose, et celle-ci est d'autant plus intense qu'il y a plus de $(\text{PO}_4)^4\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$. S'il y a plus de 3 gr. de ce phosphate dans 2 litres, les plantes meurent.

Ces conclusions montrent, que, pour obtenir le meilleur mélange alcalin et éviter la chlorose, il faut prendre moins de 3 gr. de $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3.22\text{H}_2\text{O}$. La chlorose est due probablement à un manque de fer dans la solution qui est au-dessus du dépôt. Quand nous ajoutons dans le mélange le phosphate trimagnésique et le sulfate de fer, la réaction suivante peut se produire :



D'après la loi d'action de masse, si nous prenons des quantités équimoléculaires de phosphate et de sulfate nous aurons un certain équilibre et il y aura assez de fer dans la solution. Si la quantité de phosphate est plus grande, le fer se précipitera et dans la solution il n'y en aura pas assez pour les plantes.

Nous avons admis ceci comme explication probable de la chlorose. Si cette explication est exacte il faut augmenter la concentration de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ dans le mélange. Mais le $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ est un sel à acidité hydrolytique et, plus nous en ajoutons, plus le liquide devient acide ; on est donc limité.

Pour déterminer combien il faut de $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$ pour éviter la chlorose et en même temps conserver le pH initial voulu, nous avons étudié le rapport entre les quantités croissantes de $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ et les quantités croissantes de $(\text{SO}_4)^2\text{Fe}^2$ dans les mélanges nutritifs.

D'autre part, pour éliminer l'acidité hydrolytique du sulfate de fer nous avons répété parallèlement les mêmes expériences avec addition de CO^3HK comme neutralisateur.

Nous avons seulement examiné les mélanges dont le pH initial est voisin de 7,5 (1).

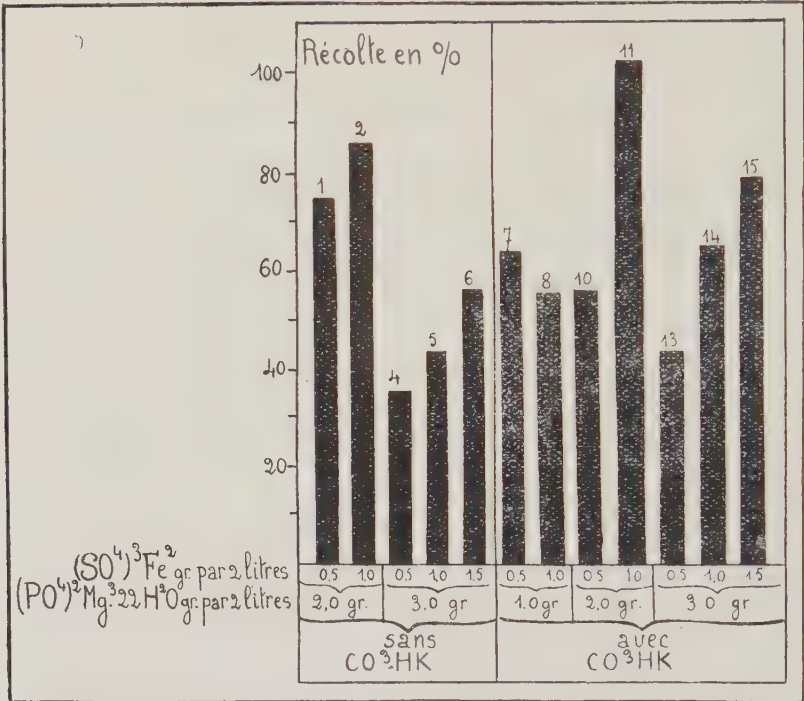
Le plan de ces expériences et les variations du pH pendant la végétation font l'objet du tableau 20.

Comme on le voit, dans tous les cas (excepté n° 2) le pH varie entre 7,3 et 8,0) mais il y a de grandes différences de récolte (graph. 9).

Il faut remarquer que dans les mélanges avec 3,0 gr. de $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ les plantes étaient au commencement un peu chlorotiques. Nous avons eu

1. C'est pourquoi avec 1 gr. de $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ nous n'avons pu prendre que les mélanges aux CO^3KH (nos 7, 8 et 9). Les numéros 3, 9 et 12 qui ont eu le pH initial plus acide que 7,0 n'ont pas été étudiés.

un développement normal des plantes sur le mélange 11 (avec 1 gr. de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ + 1 gr. de CO^3HK et 2 gr. $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3.22\text{H}^2\text{O}$), qui se montre le meilleur.



GRAPHIQUE 9. Récolte pour des quantités croissantes de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ et $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3.22\text{H}^2\text{O}$ dans les mélanges nutritifs alcalins (Voir tableau 20).

Dans les nombreuses expériences sur mélanges nutritifs alcalins, que nous ne décrivons pas ici, nous avons aussi constaté que ce mélange est le meilleur. Nous l'appellerons « mélange nutritif alcalin ».

(Composition, préparation et emploi, voir chapitre VI).

TABLEAU 20.

Variations du pH avec des quantités croissantes de $(\text{SO}_4^4)^3\text{Fe}^2$ et $(\text{PO}_4^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ dans les mélanges nutritifs alcalins.

	No	$(\text{SO}_4^4)^3\text{Fe}^2$ (i)	$(\text{PO}_4^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	CO^3HK	23 août	Septembre			Octobre			
						2	9	16	4	9	17	20
Avec $(\text{SO}_4^4)^3\text{Fe}^2$	1	0,5	2,0	—	1. 7,2 2. 7,2	7,5 7,2	7,4 7,3	7,5 7,5	7,6 7,5	7,5 7,5	7,8 7,8	7,8 7,8
	2	1,0	2,0	—	1. 6,6 2. 6,6	6,8 6,8	7,0 7,0	7,2 7,2	6,8 6,7	6,8 8,8	7,0 7,0	7,3 7,2
	3	1,5	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	0,5	3,0	—	1. 7,8 2. 7,8	7,5 7,5	7,5 7,5	7,6 7,6	7,8 7,8	7,8 7,8	7,7 7,7	7,8 7,8
	5	1,0	3,0	—	1. 7,5 2. 7,5	7,2 7,3	7,5 7,5	7,7 7,7	7,8 7,8	7,6 7,6	7,5 7,5	7,8 7,8
	6	1,5	3,0	—	1. 6,9 2. 6,9	7,1 7,3	7,5 7,5	7,7 7,7	7,5 7,5	7,6 7,6	7,3 7,7	7,6 7,5
	7	0,5	1,0	1,0	1. 7,5 2. 7,5	7,5 7,5	7,5 7,5	7,6 7,5	7,5 7,5	7,7 7,7	7,8 7,8	7,8 7,8
	8	1,0	1,0	1,0	1. 7,5 2. 7,5	7,3 7,3	7,8 7,6	7,3 7,8	7,5 7,7	7,5 7,5	7,8 7,8	8,0 8,0
	9	1,5	1,0	1,0	1. 6,1 2. 6,1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
	10	0,5	2,0	1,0	1. 7,5 2. 7,5	7,5 7,5	7,5 7,6	7,7 7,7	7,8 7,5	7,6 7,8	7,5 7,8	7,7 7,8
Avec $(\text{SO}_4^4)^3\text{Fe}^2 + \text{CO}^3\text{HK}$	11	1,0	2,0	1,0	1. 7,5 2. 7,5	7,5 7,5	7,5 7,6	7,5 7,7	7,8 7,7	7,8 7,9	7,6 7,8	7,8 7,7
	12	1,5	2,0	1,0	1. 7,3 2. 7,3	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
	13	0,5	3,0	1,0	1. 7,8 2. 7,8	7,7 7,7	7,8 7,8	7,6 7,6	7,5 7,5	7,8 7,8	7,8 7,8	7,7 7,7
	14	1,0	3,0	1,0	1. 7,5 2. 7,3	7,5 7,5	7,5 7,5	7,7 7,8	7,7 7,8	7,8 7,8	7,7 7,8	7,5 7,7
	15	1,5	3,0	1,0	1. 7,3 2. 7,2	7,5 7,5	7,5 7,5	7,5 7,7	7,6 7,5	7,6 7,7	7,8 7,5	7,8 7,7

1. En dehors des quantités indiquées de $(\text{SO}_4^4)^3\text{Fe}^2$, $(\text{PO}_4^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ et CO^3HK chaque mélange contient 2,0 gr. NO^3K et 1,0 gr. $\text{SO}_4^4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Vases de 2 litres ; avec 2 plants de maïs par vase.

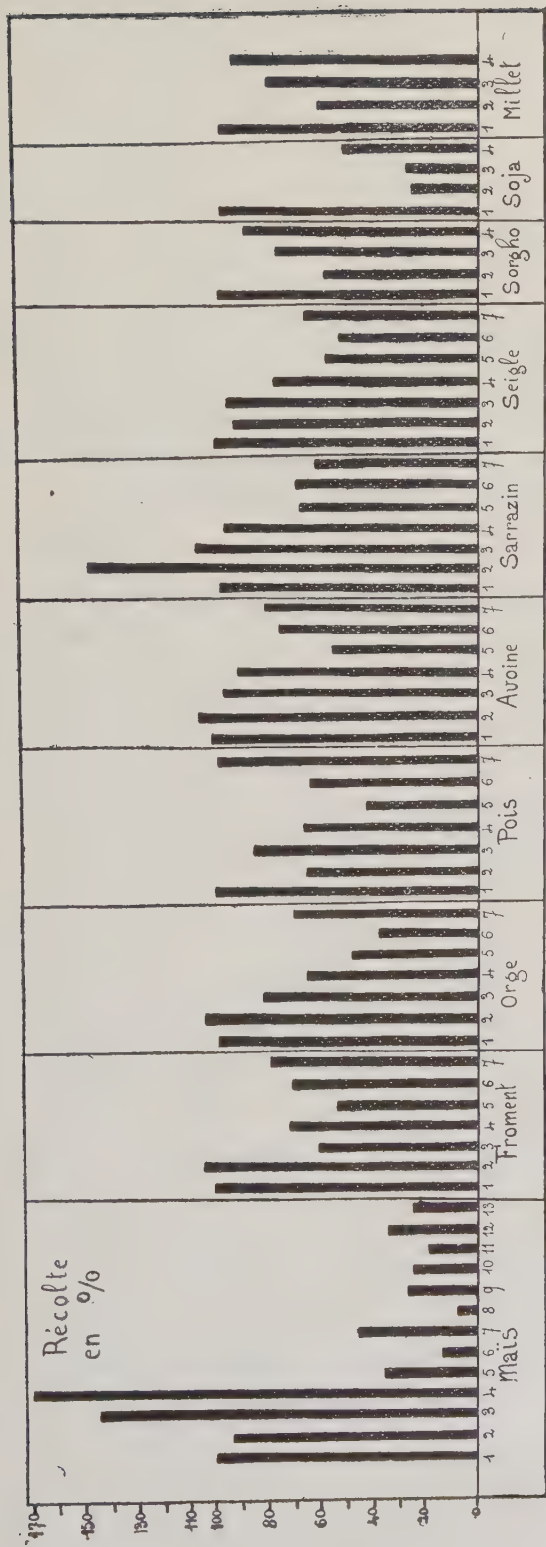
E. — COMPARAISON DES MÉLANGES NUTRITIFS
AVEC DIFFÉRENTES PLANTES.

Après avoir établi les quatre mélanges nutritifs (à pH stable) nous les avons, dans de nombreux essais, comparés avec quelques anciens mélanges nutritifs pour différentes plantes.

Nous ne donnons ici que les récoltes en % (graphique 10).

Les 4 nouveaux mélanges donnent dans la plupart des cas des résultats meilleurs que les anciens, et parmi les premiers, c'est le mélange acide qui vient en tête.

Il est clair qu'il n'est pas possible d'avoir un mélange universel pour toutes les plantes : c'est pourquoi il faut choisir le mélange d'après le but des essais et selon les plantes expérimentées.



GRAPHIQUE 10. Récolte dans les expériences comparatives de différents mélanges nutritifs.

- | | | |
|--------------------|---|------------|
| Mélanges nutritifs | Voir la composition | |
| 1. Acide | 5. Hellriegel | tableau 13 |
| 2. Peu acide | 6. Croné | |
| 3. Neutre | 7. Croné-Tchirikov | |
| 4. Alcalin | 8. Croné sans SO^4Ca | |
| | 9. Croné avec $(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$ | |
| | 10. Hansteen-Cranner | |
| | 11. $\text{NO}^3\text{NH}^4 + \text{PO}^4\text{HCa}$ | |
| | 12. $\text{NO}^3\text{NH}^4 + (\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ | |
| | 13. $\text{NO}^3\text{NH}^4 + (\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$ | |
| | | |
| | | |
| | | |

chapitre VI

CHAPITRE V

INFLUENCE DU CHARBON ACTIVÉ SUR LE DÉVELOPPEMENT DES PLANTES DANS LES MÉLANGES NUTRITIFS

A. — Effet positif du charbon activé sur la récolte.

Dans le chapitre III en essayant le charbon comme tampon nous avons remarqué qu'assez souvent il augmente la récolte. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène. C'est pourquoi, dans une série d'expériences nous avons étudié de plus près cette influence du charbon en éliminant son action sur le pH du mélange. Essai I. On a pris pour l'expérience le mélange initial de Pfeffer pour deux intervalles de pH : 1^o pH = 4,0 — 5,0 ; 2^o 6,5 — 7,3.

Dans le 1^{er} cas on a maintenu la réaction dans les limites voulues durant toute la période végétative par addition quotidienne de $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$.

Dans le 2^e cas on n'a pas eu à intervenir car le pH initial 6,5 une fois établi s'est maintenu dans les limites voulues. On a introduit le charbon activé à la dose de 17 gr. par vase d'une capacité de 3, 4 litres (dans chaque vase : 2 plans d'avoine).

TABLEAU 21.

		Poids total (en gr.) de matière sèche (Parties aériennes + racines)		Indices de comparaisons
pH =	1. Mélange de Pfeffer	1. 29,9	} 30,3	100
		2. 30,8		
= 4,0-5,0	2. Mélange de Pfeffer +	1. 34,3	} 35,6	117
	+ charbon activé	2. 36,9		
= 6,5 — 7,3	3. Mélange de Pfeffer	1. 20,0	} 20,1	66
		2. 20,2		
	4. Mélange de Pfeffer +	1. 28,4	} ,5	9 7
	+ charbon activé	2. 30,7		

D'après les chiffres du tableau 21 nous voyons que le charbon a augmenté la récolte dans les 2 intervalles de pH étudiés mais cette augmentation a été plus importante dans l'intervalle neutre que dans l'acide : 46,8 % au lieu de 17,2 %.

B. — Neutralisation des poisons par le charbon activé.

D'après les dernières expériences on peut admettre que le charbon adsorbe les substances toxiques, qui s'accumulent dans les mélanges. F. T. PERITURIN (1) (confirmant les résultats trouvés par WITNEY et CANERON) (2) dit : « Il nous paraît évident que, pendant la croissance de la plante, les racines produisent différentes combinaisons toxiques, ayant une influence nuisible sur le développement ultérieur de cette plante ».

1. Annales de l'Institut du Prof. Prïanichnikov (Moscou. En langue russe, VIII, 448).

2. Bureau of Soils. Bullet., n° 22.

D'après LIVINGSTONE l'eau distillée contient des substances toxiques pour la plante, qui peuvent être éliminées par le charbon. Les expériences de O. SCHREINER, H. REED, J. SKIMER (1) ont montré que le charbon neutralise la toxicité de certaines substances. Ainsi, pour empoisonner les pousses de blé il a fallu en présence de charbon une dose 5 fois plus forte de guanidine que sans charbon.

Nous avons aussi effectué une série d'expériences sur ce sujet (vase de 3, 4 litres, avec la solution de Pfeffer en réaction neutre avec avoine). Les substances toxiques étaient introduites progressivement dans les vases par petites doses, depuis le tallage jusqu'à la mort des plantes.

Dans tous les cas la mort des plantes dans les vases sans charbon survenait avant la mort ou la maladie des plantes en présence de charbon. Les schémas de l'expérience et des résultats sont donnés dans le tableau 22.

Voici quelques observations sur la marche de l'expérience : les poisons étaient introduits dans les vases 2 fois par semaine, d'abord à doses égales, puis en augmentant ces doses en progression géométrique (de raison 2) pour accélérer l'expérience (commencée à la fin de l'été). Le mélange de Pfeffer a été amené au début jusqu'à réaction presque neutre et s'est maintenu à ce niveau pendant toute la durée de l'expérience. Sur le mélange de Pfeffer

1. Soil sci., 2, 93 (1916).

TABLEAU 22.

Résultats des expériences avec le charbon activé comme antitoxique.

Poison	Mélange nutritif de Pfeffer	Nombre de jours jusqu'à la mort des Plantes	Doses données gr.	Récoltes		Indices de comparaisons
				Poids total (en gr.) de matière sèche (Parties aériennes + racines)		
Sans poison	1. Sans charbon	—	—	1. 20,0 2. 20,2	20,1	100
	2. Avec charbon activé	—	—	1. 28,4 2. 30,7	29,5	146
NO ² Na	3. Sans charbon	27	5,0	1. 11,4 2. 10,9	11,1	53
	4. Avec charbon activé	41	4,0	1. 22,0 2. 24,3	23,2	115
SO ⁴ Cu	5. Sans charbon	27	1,0	1. 6,3 2. 6,8	6,6	32
	6. Avec charbon activé	35	4,0	1. 10,8 2. 11,7	11,3	56
Phénol	7. Sans charbon	13	0,05	1. 6,3 2. 5,8	6,0	30
	8. Avec charbon activé	45	2,3	1. 36,3 2. 39,0	37,7	187

à réaction neutre on observe toujours une tendance à la chlorose ; on a observé cette tendance également dans notre expérience. Pour lutter contre la chlorose on a introduit périodiquement dans les vases de faibles doses de tartrate de fer.

L'introduction des poisons a commencé le 19 mai.

1^o Avec introduction de NO²Na sans charbon, les plantes ont commencé à souffrir le 12 septembre et après le 15 septembre, leur croissance est complètement arrêtée. Des taches rougeâtres apparaissent sur les feuilles ; ces dernières enfin se dessèchent. Les racines commencent à mourir et se colorent en jaune foncé. Dans les vases à NO²Na avec charbon les plantes se sont développées normalement,

quelques symptômes de dépérissement sont apparus seulement le 2 octobre, juste avant la récolte ;

2^o Avec SO^4Cu (vases sans charbon) les plantes étaient presque mortes le 16 septembre, les feuilles desséchées et à la fin de l'expérience les tiges grosses et courtes se dressaient seules. Sur les vases à SO^4Cu et charbon la mort des feuilles a commencé le 25 septembre, après introduction le 24 septembre d'une dose très forte de SO^4Cu (2 gr.). Pour les vases sans charbon lors de l'introduction de SO^4Cu le dépôt blanc devenait verdâtre, ce qui indique un dépôt de Cu sous forme de carbonate ou de phosphate ; ceci pourrait expliquer l'action toxique relativement faible de SO^4Cu ;

3^o Avec le phénol, sans charbon, les plantes sont mortes le 1^{er} septembre ; en présence de charbon les plantes ont bien poussé jusqu'à la fin de l'expérience, malgré la forte dose de phénol.

On voit que le charbon a eu une action neutralisante très prononcée vis-à-vis du phénol et du NO_2Na et une action moindre vis-à-vis de SO^4Cu .

En présence de charbon on a pu introduire sans dommage pour les plantes des doses 49 fois plus fortes de phénol que celles qui ont tué la plante sans charbon ; et cette dose n'était pas encore nocive. La neutralisation des nitrites ne s'explique pas seulement, sans doute, par le pouvoir absorbant du charbon, mais aussi par son rôle catalytique dans les réactions d'oxydation (Warburg).

Nous avons recommencé une série d'expériences

avec d'autres poisons ; et nous avons arrêté l'expérience quand les plantes sur les vases sans charbon commençaient à se faner : la quantité globale de poison introduite dans les vases à charbon était la même que dans les vases sans charbon. Les résultats de ces essais sont inscrits sur le tableau 23.

TABLEAU 23.

	Age initial des Plantes (en jours)	Poisons	Doses données (en gr.)	Durée de l'expérience (en jours)	Récolte totale en gr.
Avoine	{ 11	H ² O ²	3,1	13	0,2 Sans charbon. 0,4 Avec charbon act.
Avoine	{ 9	Arséniate de soude.	3,6	14	1,4 Sans charbon. 3,5 Avec charbon act.
Mais	{ 52	Formol.	0,5	20	5,3 Sans charbon. 14,2 Avec charbon act.

La propriété antitoxique du charbon vis-à-vis de poisons divers (H²O², arséniate de Na, formol) est aussi mise en évidence.

CONCLUSIONS : *Le charbon activé a, dans les mélanges nutritifs, deux rôles différents comme catalyseur des réactions oxydantes (neutralisation de NO²Na et H²O²) et comme absorbant des poisons. Cela explique l'action favorable du charbon activé sur la croissance de la plante dans les mélanges nutritifs.*

C. — Influence du charbon activé sur le développement des plantes dans les nouveaux mélanges nutritifs à pH stable.

Nous avons étudié aussi l'action du charbon activé dans les nouveaux mélanges nutritifs à pH

stable précédemment décrits. Le plan et les résultats de ces expériences sont indiqués dans le tableau 24.

TABLEAU 24.

Expériences avec des quantités croissantes de charbon activé dans les mélanges nutritifs. Récolte en %.

Mélanges nutritifs	Charbon en gr./litre	5 gr.	10 gr.	20 gr.
Acide	1. Sans charbon		100	
	2. Avec charbon	118	125	127
Peu acide ...	3. Sans charbon		100	
	4. Avec charbon	108	112	111
Neutre	5. Sans charbon		100	
	6. Avec charbon	103	108	110
Alcalin.....	7. Sans charbon		100	
	8. Avec charbon	126	130	131

Nous avons constaté que le charbon augmente la récolte dans tous les mélanges.

1^o L'action du charbon se fait surtout sentir au début de la végétation ; les différences de développement diminuent ensuite ;

2^o 10 grammes de charbon par litre de mélange suffisent pour donner les rendements maxima.

Comme conclusion générale de ce chapitre on peut dire que dans les cas où l'addition de charbon est possible, on peut ajouter à chaque litre du mélange 10 grammes de charbon activé pour que les plantes se développent mieux.

CHAPITRE VI

COMPOSITION, MODES DE PRÉPARATION ET D'EMPLOI DES NOUVEAUX MÉLANGES NUTRITIFS A PH STABLE

Les nouveaux mélanges ont été essayés pour les cultures ou solutions aqueuses. Leur emploi pour les cultures sur sable est encore à étudier.

TABLEAU 25.

Compositions de nouveaux mélanges nutritifs à pH stable

(en gr. par litre d'eau distillée)

Mélanges	NO^3NH^4	NO^3K	K^+I	SO^4Mg	$(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$	CO^3HK	$\text{SO}^4\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}_3$	$(\text{PO}^4)^2\text{Mg}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Acide (pH = 4,9 - 5,6)	0,34	0,17	0,62	0,5	0,2	—	—	0,7	—
Peu acide (pH = 5,5 - 6,8)	0,2	0,5	0,36	0,5	0,4	—	—	5,0	—
Neutre (pH = 6,9 - 7,3)	—	1,0	—	0,5	0,2	0,5	—	0,7	—
Alcalin (pH = 7,5 - 8,0)	—	1,0	—	—	0,2	0,5	0,5	—	1,0

CAUSES D'ERREUR

DANS L'EMPLOI DES MÉLANGES NUTRITIFS.

Dans la bibliographie on trouve souvent que les différents auteurs, avec un même mélange et les mêmes plantes, obtiennent des résultats complètement différents. Cela est dû évidemment à des erreurs dont les auteurs ne tiennent pas compte. C'est pour-

quoi nous décrivons ici les cas où l'on peut employer nos nouveaux mélanges nutritifs et comment il faut les préparer.

Les erreurs proviennent la plupart du temps de l'emploi de sels de différentes compositions. Les sels du commerce, en général, et surtout les sels hygroscopiques de même que les sels contenant de l'eau de cristallisation ont une composition variable. D'autre part, comme nous l'avons mentionné, il est impossible de trouver dans le commerce $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ ou $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ absolument purs ; ils sont toujours mélangés avec des phosphates bibasiques correspondant. C'est pourquoi, avant le commencement des expériences sur mélanges nutritifs il est nécessaire d'examiner les sels à employer.

La concentration des sels hygroscopiques peut être mesurée au moyen de leur densité (1). Il est évident que l'établissement des solutions d'après la densité n'est pas très exacte et pour les expériences où il est nécessaire de déterminer avec précision

1. Pour cela on dissout une certaine quantité de sel dans l'eau et on y plonge l'aréomètre. D'après le poids spécifique avec le tableau ci-dessous on établit la composition pour cent de sel.

Densité de solution aqueuse.

	Température	Densité			
		4 %	6 %	8 %	10 %
1. NO^3NH^4	17°5,	1,016	1,024	1,033	1,041
2. SO^4Mg	15°	1,041	1,062	1,084	1,105
3. $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2(*)$	18°	1,036	1,057	1,077	1,097

* $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)_3$ ne se dissout pas immédiatement dans l'eau. Il faut agiter pendant un certain temps (2-3 h.) ou même chauffer légèrement.

les substances fournies et utilisées il faut employer des méthodes analytiques plus précises.

La concentration des sels non hygroscopiques comme NO^3K et KCl doit être établie par simple pesée et dissolution.

Il est préférable de faire les solutions à 4 ou 8 %.

On prélève les quantités voulues de ces solutions avec une pipette et on ajoute la quantité de phosphate nécessaire. On complète ensuite avec de l'eau distillée jusqu'au volume nécessaire et on mélange.

Dans l'emploi des nouveaux mélanges nutritifs il est absolument indispensable d'observer les précautions suivantes :

1^o Insuffler de l'air 3 fois par jour (10 à 15 minutes chaque fois) pendant la durée de végétation des plantes et de remettre en suspension le dépôt le plus souvent possible, ce qui aura lieu à chaque insufflation, en employant les vases coniques décrits dans le chapitre I (les plus pratiques sont les vases de 2 à 5 litres) (v. chapitre I);

2^o Eliminer l'action de la lumière, en enveloppant les vases d'un sac double : blanc à l'extérieur (contre la chaleur), noir à l'intérieur (contre la lumière) (v. chapitre I);

3^o Par 5 gr. de récolte prévue (à l'état sec) il faut compter 1 litre des nouveaux mélanges nutritifs (chapitre I);

4^o Si le but des expériences ne s'y oppose pas, on

peut ajouter à chaque litre de mélange 10 gr. de charbon activé (V. p. 54) pour que les plantes se développent mieux (chapitre IV).

Nous allons donner quelques détails sur l'emploi de chaque mélange.

A. — **Mélange nutritif acide** (voir chapitre IV).

L'intervalle pH = 4,9-5,5 ; pression osmotique initiale : 1 atmosphère environ ; composition est donnée dans le tableau 25.

La stabilisation de la réaction dans ce mélange est obtenue : 1^o par l'effet tampon de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$; 2^o par la faible acidité physiologique de NO^3NH^4 . Ces 2 sels : $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ et NO^3NH^4 doivent toujours être présents dans ce mélange, sinon la réaction est instable. $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ (1) doit être fraîchement préparé.

Une deuxième condition essentielle est l'établissement de la réaction initiale aux environs d'un pH = 5,3 — 5,5. Le sel du commerce $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2$, par laquelle s'établit la réaction initiale ne renferme pas toujours la même quantité d'eau, ce qui peut induire en erreur. Pour déterminer exactement la quantité de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2$ à employer on le dissoudra dans de l'eau et on déterminera la concentration par la den-

1. Comme nous l'avons indiqué $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ du commerce est souvent impur. C'est pourquoi il est absolument nécessaire d'analyser le produit acheté et ne l'employer que s'il est pur ou encore mieux préparer de sel d'après les indications de la page 30. Le $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3$ doit être très finement broyé.

sité. Comme on l'a remarqué la réaction initiale de la solution ne s'établit pas immédiatement et demande 2 à 3 jours. Aussi est-il recommandé de laisser le mélange préparé avant le semis des plantes pendant 2 à 3 jours en agitant fréquemment et de déterminer ensuite son pH. Le pH doit être compris entre 5,0 et 5,6.

B. — Mélange peu acide.

($pH = 5,5-6,8$) (voir chapitre IV).

Pression osmotique au début : 1 atm. environ ;
(Composition est donnée dans le tableau 25).

On le prépare comme le mélange acide. On le garde aussi 2-3 jours en le remuant de temps en temps puis on mesure le pH. Celui-ci doit être compris entre 5,3 et 5,8.

C. — Mélange neutre.

($pH = 6,9-7,3$) (voir chapitre IV).

Pression osmotique initiale : 1 atm. environ ;
(Composition est donnée dans le tableau 25).

Pour garder une réaction neutre il ne faut pas introduire des sels à acidité physiologique : $SO^4(NH^4)^2$, NH^4Cl , NO^3NH^4 , de même que les carbonates.

Préparation. — Comme nous l'avons remarqué CO^3HK qui établit la réaction initiale du mélange

en réalisant l'équilibre avec le CO^2 de l'air, se transforme partiellement en CO^3K^2 , ce qui provoque une alcalinisation. Mais lorsqu'une plante se développe dans le milieu, l'acide carbonique dégagé par les racines augmente la concentration en CO^2 de la solution et s'oppose aussi à la transformation du bicarbonate en carbonate, c'est-à-dire à l'alcalinisation de la réaction. *Aussi faut-il dans la préparation de ce mélange, n'employer que CO^3HK fraîchement préparé* (car il perd du CO^2 au repos).

Après avoir préparé le mélange il faut bien l'agiter. Il n'est pas nécessaire de garder le mélange préparé 2 ou 3 jours comme les précédents, on en déterminera aussitôt le pH. Celui-ci ne doit pas être inférieur à 7,0. S'il est inférieur on l'amènera à 7,0 par addition de CO^3HK (fraîchement préparé). Une fois la réaction initiale établie on peut mettre en place la plante.

D. — Mélange alcalin.

($\text{pH} = 7,5-8,0$) (Voir chapitre IV).

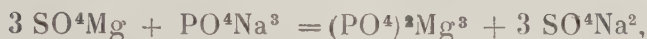
Pression osmotique initiale : 1 atm. environ ; (Composition est donnée dans le tableau 25).

Comme nous l'avons déjà mentionné le seul moyen de stabiliser le pH dans cet intervalle est d'employer comme tampon le phosphate trimagnésien. Ce phosphate doit être fraîchement préparé, très finement broyé et correspondre exactement à la formule $(\text{PO}^4)_2\text{Mg}^3.22\text{H}^2\text{O}$. C'est pourquoi il est

absolument nécessaire de préparer ce sel soi-même, car les phosphates du commerce ne correspondent jamais à cette composition.

PRÉPARATION DE $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$ (1).

En se basant sur la réaction :



il faut prendre :

100 gr. de SO^4Mg + 90 gr. de PO^4Na^3 .

On prépare une solution de 20 % de SO^4Mg (Densité à $15^\circ = 1,222$) et une solution à 9 % de PO^4Na^3 (Dens. à $15^\circ = 1,1$).

Dans un vase (2) de 1.500 à 1.800 cc. on verse 500 cc. de SO^4Mg (3) puis on ajoute (en agitant) 1 litre de PO^4Na^3 (4). On obtient ainsi un précipité blanc gélatineux qui, après agitation pendant 1-2 minutes, devient plus fluide. On marque le niveau supérieur du mélange, on le laisse 24 heures en agitant de temps en temps, puis on décante le liquide clair. On ajoute au précipité de l'eau distillée jusqu'au niveau marqué, on agite, et on laisse reposer 2-

1. Comme SO^4Mg et PO^4Na^3 du commerce contiennent des quantités variables d'eau on ne peut les prendre au poids sans erreur ; il faut en faire des solutions et déterminer la concentration d'après la densité.

2. Pour la décantation il est plus commode d'effectuer la précipitation dans des vases hauts et étroits.

3. Les quantités de sel indiquées donnent environ 110 gr. de $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}^2\text{O}$ pur.

4. La solution de PO^4Na^3 à 9 % est presque saturée ; fraîchement préparée elle est un peu trouble. C'est pourquoi il vaut mieux la laisser reposer quelques heures, et décanter le liquide clair.

3 heures. On décante à nouveau, etc. On répète la décantation (30-40 fois) jusqu'à disparition (1) complète de la réaction de SO^4 . Puis on répète la décantation encore 3 fois ; on filtre à l'aide d'une trompe à vide, on lave encore une fois à l'eau, on sèche entre des feuilles de papier filtre et ensuite à l'air. (Le séchage au soleil n'est pas recommandable : car la quantité d'eau de cristallisation serait inférieure à celle donnée par la formule). Ensuite il faut analyser (2) le produit obtenu qui doit *correspondre exactement à la formule* $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3.22\text{H}^2\text{O}$.

1. Il est indispensable d'effectuer la décantation jusqu'à disparition de la réaction de SO^4 . Car il est impossible de bien laver le précipité par filtration.

2. TREADWELL. Analyse quantit. Paris, 1925. page 67 et 399.

RÉSUMÉ

Les nombreux travaux des vingt dernières années ont montré que la réaction du milieu (pH) a sur le développement des plantes une influence beaucoup plus importante qu'on l'avait cru auparavant.

Les conclusions de ces travaux ont été les suivantes :

1° Les plantes ont une ou deux zones optima de pH ;

2° L'étendue et l'emplacement de ces zones, varient pour les différentes plantes mais en général elles dépendent du mélange nutritif ;

3° Si la réaction (pH) du milieu sort de la zone de pH optimum, le développement des plantes est ralenti et même impossible ;

4° Il est donc nécessaire de rester dans la zone de pH optimum pendant toute la végétation.

Quelques anciens mélanges nutritifs, examinés dans ce but, nous ont montré que leur pH ne reste pas constant. Pour obtenir une série de mélanges nutritifs, dans lequel le pH oscille dans des limites très étroites, nous avons étudié différents corps tampons.

Le charbon activé, le SiO_2 et le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ont révélé un pouvoir tampon trop faible pour être utilisé.

Les phosphates peu solubles seuls et parmi eux $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ et $(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ fraîchement préparés sont les meilleurs tampons pour la stabilisation du pH dans les mélanges nutritifs. A l'aide de ces tampons, nous avons obtenu 4 nouveaux mélanges nutritifs de pH différents à réaction stable (dont la composition, le mode de préparation et d'emploi sont décrits dans le chapitre VI).

1° En employant le système tampon $(\text{NO}_3\text{NH}_4 + (\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3)$ nous avons obtenu un MÉLANGE NUTRITIF ACIDE (*pH compris entre 4,9 et 5,5 pendant toute la végétation*);

2° Dans le mélange précédent, nous avons augmenté la quantité de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$ et diminué le rapport entre l'azote ammoniacal et l'azote nitrique et nous avons obtenu un MÉLANGE NUTRITIF PEU ACIDE (*pH compris entre 5,5 et 6,8*).

Compositions de nouveaux mélanges nutritifs à pH stable
(en gr. par litre d'eau distillée)

Mélanges	NO_3NH_4	NO_3K	KCl	SO_4Mg	$(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2$	CO_3HK	$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^3$	$(\text{PO}_4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Acide..... (pH = 4,9 — 5,6)	0,34	0,17	0,62	0,5	0,2	—	—	0,7	—
Peu acide..... (pH = 5,5 — 6,8)	0,2	0,5	0,36	0,5	0,4	—	—	5,0	—
Neutre..... (pH = 6,9 — 7,3)	—	1,0	—	0,5	0,2	0,5	—	0,7	—
Alcalin..... (pH = 7,5 — 8,0)	—	1,0	—	—	0,2	0,5	0,5	—	1,0

3° En amenant la réaction initiale du mélange acide à un $\text{pH} = 7,1$ avec CO^3HK , nous avons obtenu un MÉLANGE NUTRITIF NEUTRE ;

4° Pour stabiliser le *pH* dans l'intervalle 7,5 à 8,0, nous avons employé le système tampon $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3 \cdot 22\text{H}_2\text{O} + \text{CO}^3\text{HK}$ et nous avons obtenu le MÉLANGE NUTRITIF ALCALIN.

Les 4 mélanges ont été examinés pour des cultures de différentes plantes en solution aqueuse et comparés avec les anciens mélanges.

Nous avons constaté que le pH des nouveaux mélanges restait stable pendant toute la durée de la végétation.

D'autre part, nos essais nous ont permis de mettre en évidence une action favorable du charbon activé sur la croissance des plantes en milieux nutritifs aqueux.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Rôle des permutites et zéolithes
dans la physico-chimie des sols arables.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 Novembre 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

